

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

TESE DOUTORADO

Modelagem computacional de sistemas de elétrons fortemente  
correlacionados

Thiago Xavier Rocha de Souza

Universidade Federal de Sergipe  
Cidade Universitária "Prof. José Aloísio de Campos"  
São Cristóvão - SE  
Julho, 2016

Thiago Xavier Rocha de Souza

Modelagem computacional de sistemas de elétrons fortemente  
correlacionados

Tese de Doutorado apresentada ao Núcleo  
de Pós-Graduação em Física da  
Universidade Federal de Sergipe, como  
parte dos requisitos para obtenção de título  
de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Andrade Macêdo

São Cristóvão - SE

-2016-

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
Núcleo de Pós-Graduação em Física

***“Modelagem computacional de sistemas de  
elétrons fortemente correlacionados”***

por

Thiago Xavier Rocha de Souza

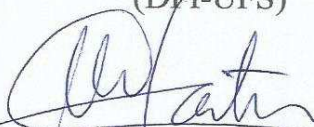
Tese de doutorado **APROVADA** em sessão pública no dia primeiro de julho do ano dois mil e dezesseis perante a banca examinadora constituída pelos seguintes professores:



Prof. Dr. Cláudio Andrade Macêdo  
(DFI-UFS)



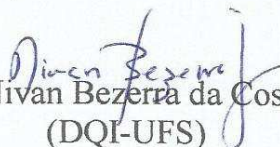
Prof. Dr. André Maurício Conceição de Souza  
(DFI-UFS)



Prof. Dr. Marcos Antonio Couto dos Santos  
(DFI-UFS)



Prof. Dr. Antonio Murilo Santos Macêdo  
(DF-UFPE)



Prof. Dr. Nivan Bezerra da Costa Júnior  
(DQI-UFS)

## **Agradecimentos**

Ao Prof. Dr. Cláudio Andrade Macêdo, pelo trabalho cuidadoso e paciente ao me orientar em minha formação acadêmica, desde a graduação.

À minha família.

Aos meus amigos.

A CAPES e FAPITEC, pelo apoio financeiro.

## RESUMO

O estudo dos fenômenos críticos foi, por muitos anos, dominado pela análise das transições geradas por flutuações térmicas. As flutuações térmicas cessam em  $T \rightarrow 0$ , porém flutuações quânticas não acabam na temperatura zero. Essas flutuações de caráter quântico podem, sob certas condições, desencadear transições de fase. Neste trabalho o modelo de Hubbard é utilizado para o estudo de transições de estado quântico e de fase quântica em sistemas de elétrons fortemente correlacionados, considerando os termos de *hopping* intersítios e de repulsão coulombiana intrasítio. Foi desenvolvido um algoritmo com base no método de Lanczos para resolver o modelo de Hubbard aplicado a diferentes tipos de rede. Foram feitas análises da eficiência de algoritmos, nelas foi possível observar que as abordagens padrão para avaliar as propriedades do estado fundamental do modelo de Hubbard através do método de Lanczos apresentam problemas de convergência quando há uma significativa diferença entre os parâmetros de *hopping* e de interação coulombiana. Esta diferença é muito relevante uma vez que a convergência da energia não reflete necessariamente em uma convergência do estado fundamental.

Neste trabalho são discutidos vários algoritmos como o método de Lanczos padrão, o algoritmo *Explicit Restarted Lanczos* e o algoritmo *Modified Explicit Restarted Lanczos*. Foi desenvolvido um protocolo baseado nesses algoritmos que utiliza o valor de  $S^2$  como critério de parada do método, uma vez que através dessa grandeza é possível avaliar o erro na obtenção do estado fundamental. O algoritmo baseado no ERL proporciona uma melhor precisão e é 5 vezes mais rápido quando comparado com o convencional. O algoritmo baseado no MERL mantém o erro no último dígito significativo e seu tempo de processamento é cerca de 2.5 vezes mais longo do que o algoritmo baseado no ERL, embora ainda seja mais rápido do que o método Lanczos padrão. Essas análises abrem caminho para uma avaliação confiável e prática das propriedades do estado fundamental, não só do modelo de Hubbard, mas também para muitos outros sistemas quânticos de muitos corpos.

Os sistemas analisados foram *clusters* de rede polimérica tipo  $AB_2$ , de rede unidimensional considerando *hoppings* tanto de primeiros quanto de segundos vizinhos e *clusters* de rede *fcc*. Todos os sistemas apresentaram transições de estado quântico. Através do estudo das correlações spin-spin do *cluster* da rede  $AB_2$  foi possível analisar detalhadamente o comportamento das referidas funções de correlação spin-spin entre

sub-redes de um sistema finito. A análise da rede unidimensional com *hopping* entre segundos vizinhos possibilitou utilizar um método de extrapolação, o qual determinou que o ponto crítico de transição de fase quântica,  $U_c/t = 4.7$ , a partir do qual o sistema passa de um comportamento paramagnético para um comportamento ferromagnético.

Nos *clusters* de rede *fcc* foram examinadas as energias do estado fundamental em função da densidade de partícula, observando-se a existência de um valor de mínimo de energia para todas os tamanhos estruturais estudados. Os mínimos de energia diminuem com o aumento do parâmetro de interação  $U$ . Foi observado que a energia do estado fundamental tem um mínimo em a densidade eletrônica igual a 0.6 para  $U/t=W$ , em que  $W$  denota a largura de banda não-interagente e a estrutura cúbica de face centrada mostrou-se ferromagnético. Esses resultados, quando comparados com as propriedades do níquel, mostram grande semelhança com análises na literatura feitas sob temperatura finita e suportam os resultados de Hirsh, o qual propõe que a interação interatômica de *exchange* é dominante na condução do sistema à uma fase ferromagnética.

## ABSTRACT

Critical phenomena study was for many years dominated by analysis of transitions generated by thermal fluctuations. This thermal fluctuations cease at  $T \rightarrow 0$ , however, quantum fluctuations does not end at zero temperature. These quantum fluctuations may, under certain conditions, trigger phase transitions. In this work the Hubbard model is used to study quantum state and quantum phase transitions in strongly correlated electron systems, considering the terms of intersite hopping and Coulomb repulsion intrasite. It was developed an algorithm based on Lanczos method to solving the Hubbard model applied in different types of lattices. Analysis of algorithms efficiency were made and was observed that the standard approaches to evaluate the properties of the ground state in the Hubbard model by Lanczos method presents convergence problems when there is a significant difference between hopping parameters and Coulomb interaction. This difference is very important since the energy convergence does not necessarily reflect in a convergence of the ground state.

In this work are discussed several algorithms as standard Lanczos method, the Explicit Restarted Lanczos algorithm and the Modified Explicit Restarted Lanczos algorithm. A protocol based on these algorithms using the operator  $S^2$  as a stopping criterion was developed, since through this the operator it is possible to assess the error getting from the ground state itself. The algorithm based on the ERL provides better accuracy and it is 5 times faster compared with conventional ones. The MERL-based algorithm keeps the error at the last significant digit, and its processing time is about 2.5 times longer than the ERL-based algorithm, although it is still faster than the standard Lanczos method. These analyzes pave the way for a reliable and practical evaluation of the ground-state properties not only of the Hubbard model, but also for other many-bodies quantum systems. The systems analyzed were clusters of polymeric lattice  $AB_2$  type, one-dimensional lattice considering nears and next nears neighbors hoppings and cluster of *fcc* lattice. All systems showed quantum state transitions. Through the study of the spin-spin correlations of the  $AB_2$  lattices clusters it was possible to analyze in detail the behavior of these spin-spin correlation functions between sublattices of a finite system. The analysis of one-dimensional lattice with next near neighbor made it possible to use an extrapolation method, which has determined that the quantum phase transition critical point,  $U_c/t = 4.7$ , from which the system changes from a paramagnetic behavior to a ferromagnetic behavior.

In the *fcc* lattice clusters were examined the ground state energy as a function of the particle density showed a minimum value for all the structural sizes studied. The minimum energy decreases with increasing the interaction parameter  $U$ . It was observed that the ground state energy has a minimum at  $n = 0.6$  for  $U/t = W$ , where  $W$  denotes the non-interacting bandwidth and the face-centered cubic structure is ferromagnetic. These results, when compared to the nickel properties, shown great similarity analysis in literature, made at finite temperature and support the results of Hirsh, which proposes that the interatomic interaction exchange is dominant to driving the system to a ferromagnetic phase.



# Sumário

<i>Sumário de Figuras</i>	<i>ix</i>
<i>Sumário de Tabelas</i>	<i>xi</i>
<i>Sumário de Algoritmos</i>	<i>xii</i>
<i>Capítulo 1 - Introdução</i>	<i>1</i>
<i>Capítulo 2 – Transição de fase quântica, o modelo de Hubbard e o método de Lanczos</i>	<i>6</i>
2.1 Transição de fase quântica	6
2.2 Modelo de Hubbard	11
2.2.1 Operador $S^2$	14
2.2.2 Função $L_\delta$	16
2.2.3 Modelo de Hubbard com $U = \infty$	17
2.3 Método de Lanczos	18
2.3.1 Método de diagonalização exata	23
2.3.1 Método de Lanczos modificado	24
<i>Capítulo 3 – Nova abordagem para o método de Lanczos</i>	<i>29</i>
3.1 Análise de convergência e eficiência dos algoritmos	29
3.2 Polímero $AB_2$	37
3.3 Cadeia com <i>hopping</i> entre segundos vizinhos	44
3.4 Ferromagnetismo do estado fundamental em cluster de redes <i>fcc</i>	51
<i>Capítulo 4 – Conclusões</i>	<i>55</i>
<i>Referências bibliográficas.</i>	<i>58</i>
<i>Apêndice</i>	<i>63</i>

## Sumário de Figuras

Figura 1: (a) Transição de fase (temperatura x pressão) de um cristal de $\text{CePd}_2\text{Si}_2$ hiper-puro no qual a ordem magnética diminui gradualmente com o aumento da pressão sobre o material. Obtido de Mathur <i>et al.</i> , 1998. (b) Gráfico esquemático (temperatura x parâmetro de controle) mostrando que por ajuste de um parâmetro de controle, como a pressão aplicada, a ordem magnética pode ser destruída através de mudanças quântica, com a temperatura de ordenamento encolhendo continuamente a zero em um ponto crítico quântico (PCQ). Obtido de Broun, 2008.....	7
Figura 2: Diagrama de transição de fase $T \times g$ do modelo de Ising quântico. (a) $D=1$ e (b) $D=2$ . ....	9
Figura 3: Energia do estado fundamental e primeiro excitado de uma rede finita em função do acoplamento $g$ . (a) Transição de 1ª ordem: cruzamento entre energia do estado fundamental e primeiro excitado. (b) Transição de 2ª ordem: repulsão entre energia do estado fundamental e primeiro excitado.....	10
Figura 4: Energias do estado fundamental, spin total e derivada da energia em função de $U/t$ de um <i>cluster</i> de rede <i>fcc</i> com $N_s=5$ , $N_e=6$ . ....	15
Figura 5: Energia do estado fundamental e $b_j$ em função do número de vetores $j$ do método de Lanczos. O sistema consiste de uma rede unidimensional com $N_s=6$ , $N_e=6$ .....	25
Figura 6: $T \times U/t$ de um sistema unidimensional com 9 sítos meio cheio.....	29
Figura 7: Energia do estado fundamental versus número de <i>loopings</i> com $N_s=6$ , $N_e=5$ e $U/t=50$ . ....	30
Figura 8: Energia do estado fundamental versus número de <i>loopings</i> com $N_s=6$ , $N_e=5$ e $U/t=1$ . ....	30
Figura 9: Energia do estado fundamental (linha sólida) e $S^2$ (linha tracejada) em função de $j$ para uma rede escada. ....	31
Figura 10: Energia do estado fundamental (linha sólida) e $S^2$ (linha tracejada) em função de $j$ para uma rede escada. ....	32
Figura 11: Energia do estado fundamental (linha sólida) e $S^2$ (linha tracejada) em função de $j$ para uma rede escada. ....	33
Figura 12: Tempo de processamento em função da dimensão da matriz de Lanczos $m$ de uma rede escada com $U/t=80$ . ....	36
Figura 13: Diagrama que demonstra os índices de cada sítio em um <i>cluster</i> de polímero tipo $\text{AB}_2$ . ....	38
Figura 14: $E_0/t \times U/t$ de um polímero $\text{AB}_2$ com 9 sítios e 8 elétrons.....	38
Figura 15: $dE_0/dU$ e $S/\hbar \times U/t$ de um polímero $\text{AB}_2$ com 9 sítios e 8 elétrons.....	39
Figura 16: $L_\delta \times U/t$ de um polímero $\text{AB}_2$ com 9 sítios e 8 elétrons. ....	39
Figura 17: $L_\delta \times U/t$ de um polímero $\text{AB}_2$ com 9 sítios e 8 elétrons. ....	40
Figura 18: $L_\delta \times U/t$ de um polímero $\text{AB}_2$ com 9 sítios e 8 elétrons. ....	41
Figura 19: $E_0/t \times U/t$ de um polímero $\text{AB}_2$ com 9 sítios e 7 elétrons.....	42
Figura 20: $dE_0/dU$ e $S/\hbar \times U/t$ de um polímero $\text{AB}_2$ com 9 sítios e 7 elétrons.....	42
Figura 21: $L_\delta \times U/t$ de um polímero $\text{AB}_2$ com 9 sítios e 7 elétrons. ....	43

Figura 22: $L_\delta \times U/t$ de um polímero $AB_2$ com 9 sítios e 7 elétrons. As correlações $L_{1bb}$ e $L_{2bb}$ tem como referência o eixo esquerdo enquanto que $L_{cc}$ o eixo da direita. ....	44
Figura 23: Diagrama que demonstra os índices de cada sítio em um <i>cluster</i> de rede unidimensional. As linhas cheias representam <i>hopping</i> entre primeiros vizinhos, as tracejadas representam o <i>hopping</i> entre segundos vizinhos. ....	45
Figura 24: $E_0/t$ e $S/\hbar \times U/t$ de uma cadeia unidimensional com 6 sítios e 3 elétrons. ...	45
Figura 25: $L_\delta \times U/t$ de uma cadeia unidimensional com 6 sítios e 3 elétrons. ....	46
Figura 26: $E_0/t$ e $S/\hbar \times U/t$ de de uma cadeia unidimensional com 8 sítios e 4 elétrons. ....	46
Figura 27: $L_\delta \times U/t$ de uma cadeia unidimensional com 8 sítios e 4 elétrons. ....	47
Figura 28: $E_0/t$ e $S/\hbar \times U/t$ de uma cadeia unidimensional com 10 sítios e 5 elétrons. .	47
Figura 29: $L_\delta \times U/t$ de uma cadeia unidimensional com 10 sítios e 5 elétrons. ....	48
Figura 30: $E_0/t$ e $S/\hbar \times U/t$ de uma cadeia unidimensional com 10 sítios e 5 elétrons. .	48
Figura 31: $L_\delta \times U/t$ de uma cadeia unidimensional com 10 sítios e 5 elétrons. ....	49
Figura 32: $U/t \times 1/N_s$ dos sistemas com $N_s = 6$ à 12. A linha representa a extrapolação linear dos pontos. $U_c/t$ é o ponto do valor crítico de transição de estado para o limite termodinâmico. ....	49
Figura 33: $U/t \times n$ do sistema unidimensional com <i>hopping</i> entre segundos visinhos, as linhas cheia e tracejada são resultados retirados de [35, 36]. Os ícones bola e losango são os resultados obtidos com o algoritmo desenvolvido neste trabalho. ....	50
Figura 34: Energia do estado fundamental em função da densidade de partícula $n$ com $U/t = 2$ . ....	52
Figura 35: Energia do estado fundamental em função da densidade de partícula $n$ com $U/t = 6$ e 10. ....	53
Figura 36: Energia do estado fundamental em função da densidade de partícula $n$ com $U/t = 3W$ . ....	53
Figura 37: Energia do estado fundamental em função da densidade de partícula $n$ com $U/t = \infty$ . ....	54

## Sumário de Tabelas

Tabela 1: Tabela com a indexação dos estados $\uparrow, \downarrow$ e as respectivas representações binária e inteira dos estados.....	12
Tabela 2: Representação dos possíveis estados de um sistema de 2 sítios. O “✓” significa que o estado base existe para o caso representado por sua coluna. ....	18
Tabela 3: Resultado o obtidos pelo Algoritmo 3 de uma rede escada com $U/t=80$ com critério de parada de $10^{-4}$ . ....	33
Tabela 4: Representação dos possíveis estados de um sistema de 2 sítios.....	34
Tabela 5: Resultados obtidos pelo Algoritmo 3 de uma rede escada com $U/t=80$ com critério de parada de $10^{-6}$ . ....	34
Tabela 6: Resultados o obtidos pelo Algoritmo 3 de uma rede escada com $U/t=80$ com critério de parada misto $10^{-5}$ . ....	35
Tabela 7: Resultados o obtidos pelo Algoritmo 7 de uma rede escada com $U/t = 80$ com critério de parada misto $10^{-6}$ . ....	37
Tabela 8: Valores de $U_c/t$ onde ocorrem transições de estado quântico.....	51

## Sumário de Algoritmos

Algoritmo 1: Pseudocódigo do algoritmo de Lanczos. ....	22
Algoritmo 2: Pseudocódigo do algoritmo de Lanczos. ....	25
Algoritmo 3: Pseudocódigo do algoritmo de Lanczos. ....	26
Algoritmo 4: Pseudocódigo que retoma os vetores do algoritmo de Lanczos. ....	27
Algoritmo 5: Pseudocódigo do algoritmo ERL. ....	28
Algoritmo 6: Pseudocódigo baseado no algoritmo ERL. ....	35
Algoritmo 7: Pseudocódigo baseado no algoritmo MERL. ....	37

## Capítulo 1 - Introdução

Sistemas de elétrons fortemente correlacionados é um campo de pesquisa muito diversificado e desafiador da Física da Matéria Condensada. Nele são incluídos sistemas fortemente correlacionados de elétrons  $d$  e  $f$ , férmions pesados, transições de fase quântica, líquidos não-fermiônicos, e supercondutividade não-convencional [1].

Constantemente surgem novas descobertas sobre sistemas de elétrons fortemente correlacionados em materiais, tais como  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ , grafeno, supercondutores, e compostos de elétrons  $f$ . Verifica-se crescente reconhecimento da influência da desordem e frustração das estruturas, e da necessidade de investigações detalhadas sobre novos materiais [1].

Óxidos de metais de transição têm estados dominantes espacialmente não homogêneos, essa característica vem sendo demonstrada em vários resultados experimentais e estudos teóricos, ocorrendo devido a existência de várias interações físicas agindo simultaneamente, tais como interações que envolvem spin, carga, rede e orbital. Esse fenômeno pode causar efeitos como a magnetorresistência colossal e se mostra crucial para o entendimento de supercondutores de alta temperatura. A existência de estados concorrentes em óxidos de metais de transição é frequentemente associada a materiais complexos, tais como materiais pastosos e sistemas biológicos onde ocorre o surgimento espontâneo de estruturas eletrônicas em escala nanométrica. Nesses sistemas interações entre cargas e spins, associados aos graus de liberdade da rede e dos orbitais, geram respostas muito grandes para pequenas perturbações[2].

Nos metais de transição a existência de duas bandas eletrônicas superpostas,  $s$  e  $d$ , é responsável pelas suas principais características. A banda  $s$  é larga e com fraca densidade de estados enquanto que a banda  $d$  é uma banda estreita com forte densidade de estados e parcialmente preenchida, sendo responsável pelas características que diferenciam os metais, como por exemplo, as propriedades magnéticas em metais de transição do grupo do Fe, Ni e Co. Assim, é observável uma distribuição eletrônica incompleta na camada de valência e um pequeno *overlap*, que permite uma itinerância eletrônica. Esses elétrons itinerantes são responsáveis por importantes fenômenos físicos, tais como supercondutividade a altas temperaturas, magnetismo itinerante e transição de MOTT [3, 4].

O estudo da estrutura eletrônica dos sólidos foi por muito tempo dominada por duas linhas teóricas. A primeira descreve o movimento de elétrons não interagentes em uma rede com potenciais periódicos, modelo de banda de Bloch, onde as interações eletrônicas são consideradas como um campo estático e autoconsistente. Outra abordagem consiste no modelo de Heitler-London que é uma descrição puramente atômica e consiste de modelo de elétrons localizados, sendo satisfatória na descrição de isolantes [5].

Tais teorias não são satisfatórias para descreverem os elétrons  $d$  nos metais de transição pois eles exibem ambas as características citadas, itinerância sob forte interação eletrônica. Um famoso modelo para estudar esse tipo de sistema é o modelo de Hubbard [6-8] que foi inicialmente desenvolvido para o estudo de propriedades magnéticas em metais de transição do grupo do Fe, Ni e Co.

Esse modelo, em sua versão mais utilizada, tem uma estrutura muito simples, porém, soluções exatas, são muito difíceis de obter. Analiticamente, o modelo tem solução exata apenas para o caso unidimensional [4]. Existem diversos métodos que estudam o modelo em casos especiais, como por exemplo, teoria de perturbação [9, 10] e aproximação de Gutzwiller [11]. Também, existem técnicas computacionais que estudam sistemas fora do limite termodinâmico, como o método Monte Carlo [12, 13] e diagonalização exata [14].

Além das abordagens teóricas, um recente resultado experimental determinou a equação de estado do modelo de Hubbard em uma rede bidimensional ao longo de um amplo intervalo de temperaturas e valores de energia cinética e interação. Esse resultado foi obtido através da visualização direta da dinâmica eletrônica em uma rede artificial com 8,8 mil átomos de potássio utilizando captura ótica por feixes de laser [15].

Uma variante do modelo de Hubbard que trata com bósons [16] tem sido alvo de estudo em transições de fase que surgem devido a variações nos parâmetros quânticos do sistema. Nesse tipo de modelo as partículas dentro da rede são bósons sem spin cuja intenção é representar os pares de Cooper, para estudar um tipo de supercondutividade [17]. Esses sistemas apresenta diversos tipos de transições como fases de superfluido, supersólido, antiferromagnetismo, isolante de Mott, vidro de Bose, átomos ultra frios carregados em redes ópticas e supercondutores de alta temperatura [18, 19]. Outro tipo transições de fase ocorre em um novo regime térmico, quando  $T \rightarrow 0$ . Nesse caso, perturbações térmicas do sistema são inexistentes e as transição de fase e fenômenos

críticos são regidas por flutuações quânticas. Esse tipo de transição é conhecido como transição de fase quântica.

O modelo de Hubbard tradicional, quando aplicado a diversos sistemas, também apresenta transições de fase quântica. Rede triangular, por exemplo, quando o número de sítios é igual ao número de elétrons, caso meio cheio, apresenta estados de metal paramagnético, isolante não magnético e estado ordenado de Neel  $120^\circ$  [20]. Outros trabalhos recentes mostram sistemas que passam por transições de fase semi-metálica para isolante antiferromagnético em rede *honeycomb* [21], e em redes pirocloro meio cheias existem estados quânticos desordenados e estados de spin líquido quântico [22]. Redes tipicamente simples e sem transição de fase térmica também apresentam transições de fase quântica em modelos estendidos [23, 24].

Este trabalho teve como objetivo principal estudar transições de estado quântico e de fase quântica em sistemas de elétrons fortemente correlacionados utilizando o modelo de Hubbard e modelos estendidos, em diferentes sistemas, com variados níveis de preenchimento eletrônico, utilizando o método de Lanczos e procedimentos de extrapolação. A abordagem utilizada considerou a extrapolação de propriedades de *clusters* de átomos, tomados em tamanhos crescentes com mesma simetria do sistema macroscópico. A idéia central foi utilizar sistematicamente os métodos de diagonalização exata e de Lanczos para estudar os sistemas em temperatura absoluta nula. Através do método de Lanczos é possível encontrar o estado fundamental do sistema mais facilmente, sendo o estado fundamental a base para o estudo desse tipo de transição de fase [25, 26].

No modelo de Hubbard a matriz hamiltoniana tem dimensões  $4^{N_s}$ , onde  $N_s$  é o número de sítios. Isso torna a resolução numérica exata restrita a poucos sítios, visto que o aumento exponencial do tamanho da matriz torna inviável seu armazenamento na memória dos computadores atuais. O hamiltoniano do modelo conserva o número de elétrons e o spin total, com isso é possível resolver o problema dividindo-o em sub-espacos. Cada sub-espaco tem dimensões  $\binom{N_s}{N_\uparrow} \times \binom{N_s}{N_\downarrow}$ , onde  $N_\sigma$  é o número de elétrons com spin  $\sigma$  e  $\binom{N_s}{N_\sigma}$  é a combinação simples de  $N_\sigma$  elétrons em  $N_s$  sítios.

Mesmo dividindo o problema em sub-espacos, ainda é inviável o cálculo de sistemas com um número de sítios muito grandes, por exemplo um sistema com 10 sítios e 4



elétrons de cada tipo de spin tem um hamiltoniano que ocupa mais de 15GB de memória RAM, essa quantidade de memória ainda é inviável de ser obtida em computadores comuns. Assim, foi desenvolvido um algoritmo que escreve o hamiltoniano como uma soma de Kronecker de forma que torna a necessidade de armazenamento de variáveis igual a  $\binom{N_s}{N_\uparrow} + \binom{N_s}{N_\downarrow}$ .

Durante o desenvolvimento dos algoritmos observou-se que o método de Lanczos convencional apresentava incoerências ao se calcular os valores do spin total ao quadrado ( $S^2$ ). Foram feitas análises do tempo de processamento em função do parâmetro de repulsão coulombiana sobre o *hopping* ( $U/t$ ), da energia do estado fundamental e do valor de  $S^2$  para cada *looping* do método, onde foi constatado que o método de Lanczos apresenta problemas de convergência para valores de  $U/t$  muito maiores que 1. Utilizando o método de Lanczos modificado foram feitas investigações dos valores de energia e  $S^2$  do estado fundamental para vários tamanhos de truncamento da matriz utilizada no método. A partir dessas investigações foram apresentadas soluções que contornam o problema de convergência do método de Lanczos.

Vários sistemas foram estudados utilizando o algoritmo desenvolvido. O foco principal das análises foram os sistemas quase-unidimensionais. O estudo desse tipo de sistema é motivado pela existência de polímeros com essa característica e tem como base os trabalhos existentes na literatura. As redes quase-unidimensionais estudadas foram um polímero  $AB_2$  e uma rede unidimensional com *hopping* entre segundos vizinhos.

O polímeros  $AB_2$  estudado é formado por 9 sítios, onde foi possível observar transições de estado quântico nos sistemas com 7 e 8 elétrons. Foram calculadas a energia, e sua derivada, o spin total e as funções de correlação spin-spin do estado fundamental de cada sistema em função de  $U/t$ . Esses resultados possibilitaram um melhor entendimento das transições de estado em sistemas finitos e suas particularidades.

Similarmente ao polímero  $AB_2$  foram estudadas redes unidimensionais com *hopping* entre segundos vizinhos ( $t_2$ ) igual a  $-0.5t$ , onde  $t$  é o valor do *hopping* entre primeiros vizinhos. A análise desse sistema focou nas redes com 6, 8, e 10 sítios, mantendo a densidade eletrônica igual a 0.5 elétrons por sítio. Foram calculadas a energia, o spin total e as funções de correlação spin-spin do estado fundamental dos

sistemas em função de  $U/t$ , e a partir desses resultados foi possível determinar os pontos de transição de estado ( $U_c/t$ ) para cada caso. Utilizando esses valores foi realizado um procedimento de extrapolação do ponto de transição  $U_c/t$  para o sistema no limite termodinâmico.

Além disso foi feito um diagrama de transição de estados para o sistema unidimensional com  $t_2/t = -0.707$ . O número de sítios foi fixado em 12 e o número de elétrons variou de 2 a 11. Com os valores de transição obtidos foi feito um gráfico de transição de estado comparativo com resultados da literatura obtidos através uma metodologia diferente.

Este trabalho também abordou clusters de rede *fcc*, onde foi possível a obtenção de um estudo que complementa o entendimento sobre o estado fundamental das redes *fcc* aplicada ao modelo de Hubbard. Esses resultados foram comparados com um trabalho da literatura que utiliza método Monte Carlo quântico, que apresenta limitações nos cálculos do estado fundamental.

A tese é dividida em 4 capítulos. No capítulo 1 é feita uma introdução abordando sistemas de elétrons fortemente correlacionados e sua relação com o modelo de Hubbard, além das características computacionais da resolução do modelo e introduz os sistemas estudados neste trabalho.

O capítulo 2 contém a metodologia e a revisão bibliográfica deste trabalho, onde é descritas as transições de fase quântica e o modelo de Hubbard, juntamente com as características e metodologias necessárias para o estudo desses assuntos.

O capítulo 3 apresenta a análise de convergência do método de Lanczos, onde são observados erros computacionais e as possíveis formas de contornar este erro. É desenvolvido um algoritmo otimizado que foi aplicado em vários sistemas finitos, onde são analisados o estado fundamental e suas características.

O capítulo 4 traz as conclusões dos resultados obtidos e as perspectivas de trabalhos futuros.

## Capítulo 2 – Transição de fase quântica, o modelo de Hubbard e o método de Lanczos

Este capítulo disserta sobre o fenômeno de transição de fase quântica e os recentes trabalhos dessa área, assim como descreve o modelo de Hubbard, suas características e a metodologia teórica computacional utilizada.

### 2.1 Transição de fase quântica

Durante muitos anos o estudo dos fenômenos críticos foi dominado pela análise das transições geradas por flutuações térmicas [27]. Exemplo desses fenômenos, tais como o derretimento do gelo fazem parte do cotidiano de todos, já as transformações das correlações nos domínios magnéticos, que ocorrem durante o aquecimento de uma barra de ferro, dificilmente são percebidas pelo público leigo.

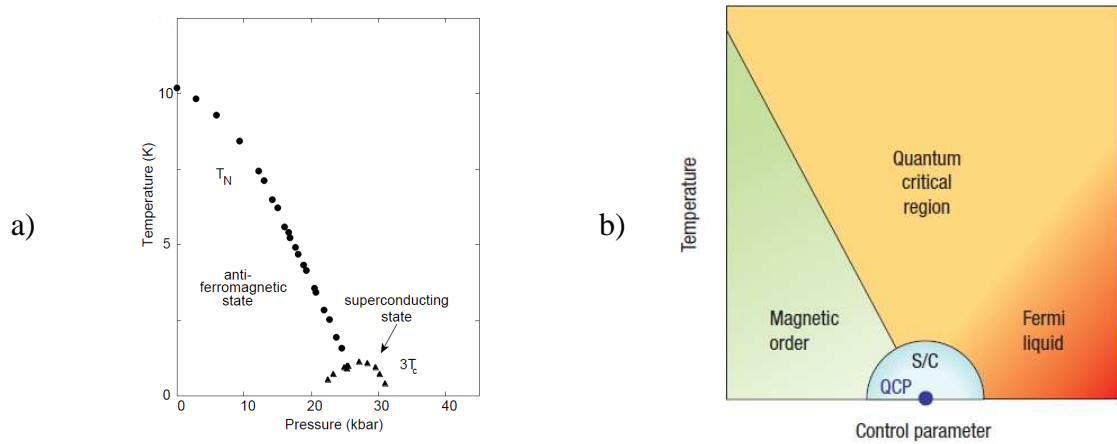
As transições de fase térmica podem ser classificadas de acordo com o comportamento da energia livre em função de outras variáveis. Elas são divididas em transições de primeira ordem, e transições de ordens superiores. As transições de primeira ordem caracterizam-se por uma descontinuidade na primeira derivada da energia livre. É uma característica do primeiro exemplo citado acima, a transição sólido-líquido. As transições de ordens superiores ocorrem quando há descontinuidades ou divergências na derivada energia livre de segunda ordem ou ordens superiores, como o segundo exemplo citado, a transição ferromagnético-paramagnética.

Flutuações térmicas cessam em  $T \rightarrow 0$ , porém flutuações quânticas não acabam na temperatura zero. As flutuações de caráter quântico derivam do princípio de incerteza de Heisenberg e podem, sob certas condições, desencadear transições de fase quântica. Esse tipo de transição não envolve entropia, e é conduzida puramente pelas energias relativas, ou seja, pela competição entre diferentes tipos de interações do sistema.

Existem muitas outras formas de controle de parâmetros nos laboratórios além da temperatura, tais como pressão, *stress* uniaxial, campo magnético, substituição e concentração química. A variação desses parâmetros pode levar a mudanças de estado quântico de um material. Um sistema submetido a um aumento de pressão pode ter as

distâncias interatômicas diminuídas, aumentando a superposição das camadas de valência, o que pode levar a uma transição de fase quântica.

Um trabalho de Mathur [28] apresenta a análise das transições de fase incluindo transições quânticas do  $\text{CePd}_2\text{Si}_2$ . Em baixas temperatura e pressão, prevalece a correlação antiferromagnética, a medida em que a pressão aumenta as interações que favorecem esse estado diminuem, então uma região com caráter supercondutor surge antes da transição de fase quântica como mostra a Figura 1 (a). Nessa região, um magnetismo suficientemente fraco mantém flutuações de spin associadas com o estado antiferromagnético ajudando a formar pares eletrônicos como uma "cola magnética". Broun discute, em seu trabalho supercondutores de altas temperaturas [29], a determinação de um ponto crítico quântico Figura 1 (b).



**Figura 1:** (a) Transição de fase (temperatura x pressão) de um cristal de  $\text{CePd}_2\text{Si}_2$  hiper-puro no qual a ordem magnética diminui gradualmente com o aumento da pressão sobre o material. Obtido de Mathur *et al.*, 1998. (b) Gráfico esquemático (temperatura x parâmetro de controle) mostrando que por ajuste de um parâmetro de controle, como a pressão aplicada, a ordem magnética pode ser destruída através de mudanças quântica, com a temperatura de ordenamento encolhendo continuamente a zero em um ponto crítico quântico (PCQ). Obtido de Broun, 2008.

Um dos modelos mais simples da física estatística é o modelo de Ising. Através dele é possível verificar a existência de transições de fase quântica. Esse modelo pode ser definido como um conjunto de spins  $1/2$  localizados em sítios de uma rede. Esses spins interagem entre si tendo como energia de interação  $-J$  se os spins forem paralelos e  $J$  se forem antiparalelos.

O hamiltoniano do modelo de Ising pode ser escrito utilizando matrizes de Pauli. A campo nulo sua forma é

$$H_0 = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i^z \sigma_j^z. \quad (1)$$

$\langle i,j \rangle$  representa o conjunto de sítios primeiros vizinhos,  $H_0$  é diagonal e no caso de uma rede unidimensional, não apresentando qualquer transição de fase.

Aplicando um campo transversal tornamos  $(h)$  o hamiltoniano em não diagonal. Por exemplo, com um campo magnético na direção  $x$  o hamiltoniano de Ising é modificado por

$$H_1 = -h \sum_i \sigma_i^x. \quad (2)$$

Somando os termos (1) e (2) é obtido o denominado modelo de Ising com campo transversal:

$$H = H_0 + H_1. \quad (3)$$

A forma (3) é também conhecida como modelo de Ising quântico.  $\sigma^x$  e  $\sigma^z$  são matrizes de Pauli de cada estado  $i$ ,

$$\sigma^x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \text{ e } \sigma^z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Fazendo  $g = \frac{h}{J}$  podemos reescrever o hamiltoniano do modelo de Ising quântico como

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i^z \sigma_j^z - gJ \sum_i \sigma_i^x. \quad (5)$$

Com isso incluímos um termo que parametriza as competições entre as interações spin-spin e spin-campo. Dessa forma é possível verificar a variação dos estados do sistema com relação a  $g$ , sendo possível assim, analisar transições de fase quântica desse modelo.

O caso  $g \ll 1$  (fraco acoplamento spin-campo) o campo fracamente interage com os elétrons e o hamiltoniano torna-se diagonal, tendo como estado fundamental uma configuração em que todos os spins são spins *up* ou *down*:

$$\begin{aligned} |\uparrow\rangle &= \prod_i |\uparrow\rangle_i \\ |\downarrow\rangle &= \prod_i |\downarrow\rangle_i \end{aligned}, \quad (6)$$

em que  $|\uparrow\rangle$  e  $|\downarrow\rangle$  são os dois auto-estados de  $\sigma_i^z$  com autovalores  $+1$  e  $-1$  respectivamente. Nesse caso o estado fundamental é ferromagnético.

O outro extremo,  $g \gg 1$  (acoplamento forte), o sistema é dominado pelo termo do campo, o estado fundamental é

$$|0\rangle = \prod_i |\rightarrow\rangle_i, \quad (7)$$

em que

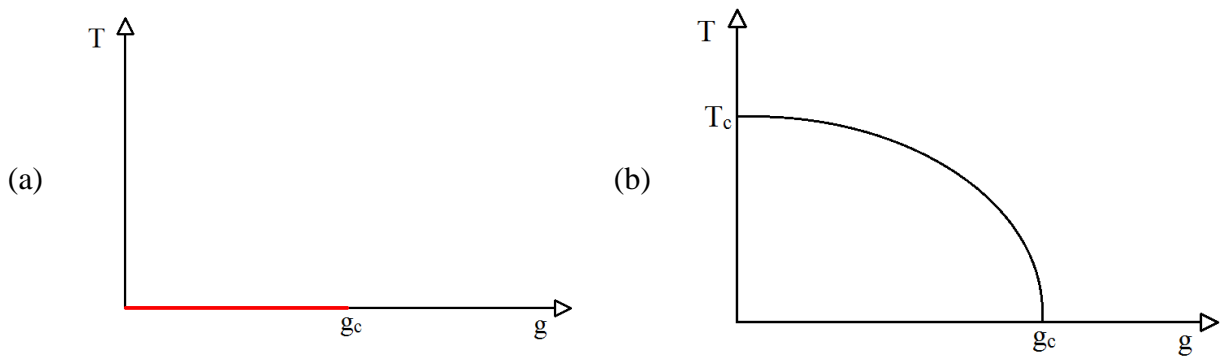
$$\begin{aligned} |\rightarrow\rangle_i &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle_i + |\downarrow\rangle_i) \\ |\leftarrow\rangle_i &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle_i - |\downarrow\rangle_i) \end{aligned} \quad (8)$$

são os dois auto-estados de  $\sigma_i^x$  com autovalores  $+1$  e  $-1$  respectivamente. Sendo o estado fundamental paramagnético.

Observando os dois casos extremos, ferromagnético ( $g \ll 1$ ) e paramagnético ( $g \gg 1$ ), é possível inferir uma transição de fase quântica em algum  $g$  intermediário. Essa transição existe, ocorre em  $g=1$  [17] e é bem conhecida na área de estudo das transições de fase quântica.

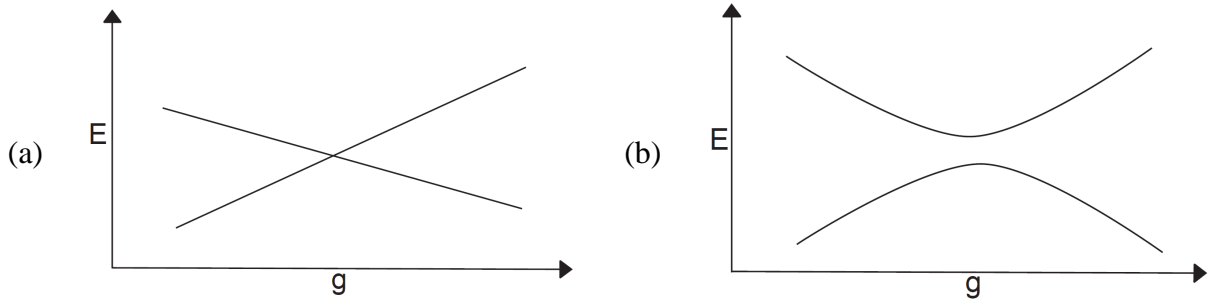
No processo de resolução do modelo de Ising quântico é possível fazer um mapeamento do sistema quântico com dimensão  $D$  em um sistema clássico com dimensão  $D+1$ . No caso do modelo de Ising quântico unidimensional o mapeamento viabiliza utilizar a solução de Onsager para o modelo de Ising bidimensional [30, 31] e, assim, obter a transição e os expoentes críticos [32].

A Figura 2 apresenta gráficos de transição de fase  $T \times g$  para o modelo de Ising quântico. Em (a), a linha vermelha representa o estado ferromagnético no caso unidimensional, ocorrendo a transição de fase no ponto crítico quântico  $g_c$ . Em (b) considera-se o modelo de Ising quântico bidimensional. Neste caso, existe uma transição térmica de segunda ordem em  $T_c/J \approx 2.269$ , além de um ponto crítico quântico ( $g_c$ ) em  $T=0$ , portanto, as transições que ocorrem em  $(g_c, T=0)$  e  $(g=0, T_c)$  são tipicamente ligados por uma linha dos pontos críticos térmicos Figura 2 (b).



**Figura 2:** Diagrama de transição de fase  $T \times g$  do modelo de Ising quântico. (a)  $D=1$  e (b)  $D=2$ .

Para um melhor entendimento do comportamento geral das auto-energias de um sistema, pode-se considerar uma rede finita, governada por um hamiltoniano  $H(g)$ , cujos graus de liberdade residem nos sítios da rede, e que variam em função de um acoplamento adimensional  $g$  de forma semelhante ao do modelo de Ising quântico. Geralmente, propriedades intrínsecas dos auto-estados variam suavemente em relação a variação do parâmetro  $g$ . Em certos casos, a variação pode levar a um cruzamento entre as energias do estado fundamental e do primeiro estado excitado, existindo, portanto, um ponto de não analiticidade em  $g = g_c$ . O aumento no número de sítios no sistema, pode levar à manutenção da não analiticidade em  $g = g_c$ , identificando assim, esse ponto como correspondente a uma transição de fase quântica. A Figura 3 mostra os dois tipos de transições de fase conhecidos. Quando o cruzamento entre níveis persiste quando o número de sítios  $N_s \rightarrow \infty$  a transição é de primeira ordem (a). Pode também existir uma repulsão entre os níveis excitado e fundamental nas vizinhanças de  $g = g_c$ , se essa repulsão se tornar zero em  $N_s \rightarrow \infty$ , ocorre uma transição de fase quântica de segunda ordem (b).



**Figura 3:** Energia do estado fundamental e primeiro excitado de uma rede finita em função do acoplamento  $g$ . (a) Transição de 1ª ordem: cruzamento entre energia do estado fundamental e primeiro excitado. (b) Transição de 2ª ordem: repulsão entre energia do estado fundamental e primeiro excitado.

## 2.2 Modelo de Hubbard

Neste trabalho as transições dos estados quânticos dos sistemas foram investigadas sob a dinâmica eletrônica descrita por Hubbard [6] cujo Hamiltoniano é

$$H = \sum_{i,j} \sum_{\sigma} t_{ij} c_{i,\sigma}^{\dagger} c_{j,\sigma} + \frac{1}{2} U \sum_i \sum_{\sigma} n_{i,\sigma} n_{i,-\sigma}. \quad (9)$$

onde  $c_{i,\sigma}^{\dagger}$  ( $c_{i,\sigma}$ ) é o operador que cria (destrói) um elétron com spin  $\sigma$  no sítio  $i$  e  $n_{i,\sigma}$  é o operador número.

Os estados foram organizados, computacionalmente, separando os spins  $\uparrow$  e  $\downarrow$  em vetores onde cada posição representa um sítio, sendo que o valor 0 significa sítio vazio e 1 sítio cheio. Um sistema de 5 sítios com 2 spins  $\uparrow$  e 4 spins  $\downarrow$  poderia estar em um estado  $c_{0,\uparrow}^{\dagger} c_{1,\uparrow}^{\dagger} c_{1,\downarrow}^{\dagger} c_{2,\downarrow}^{\dagger} c_{3,\downarrow}^{\dagger} c_{4,\downarrow}^{\dagger} |0\rangle$ , sendo  $|0\rangle$  é o estado em que os sítios estão vazios. A representação numérica dos spins  $\uparrow$  é (00011), a dos  $\downarrow$  é (11110) e o estado do sistema é  $(00011) \times (11110) = (\downarrow, \downarrow, \downarrow, \uparrow \downarrow, \uparrow)$ , onde cada posição do vetor representa um sítio do sistema. A organização dos estados é feita de tal forma que corresponda a um número binário. Assim, um sistema precisa de um vetor com  $\binom{N_s}{N_{\uparrow}}$  posições para representar os estados dos spins  $\uparrow$  e de outro vetor com  $\binom{N_s}{N_{\downarrow}}$  posições para representar os estados dos spins  $\downarrow$ , todos os estados do sistema podem ser obtidos a partir da combinação dos estados  $\uparrow$  com os estados  $\downarrow$  e tem dimensão igual a  $\binom{N_s}{N_{\uparrow}} \times \binom{N_s}{N_{\downarrow}}$ . A Tabela 1 mostra um exemplo dos possíveis estados de um sistema com 5 sítios, 2 spins  $\uparrow$  e 4 spins  $\downarrow$  com seus respectivos valores binários, inteiros e índice de posição vetorial do estado.

A posição dos estados dentro do vetor segue a ordem crescente do número binário correspondente ao estado. A relação entre os índices de posição vetorial dos estados  $\uparrow$ ,  $\downarrow$  e o índice geral é

$$I = i_{\uparrow} \binom{N_s}{N_{\downarrow}} + i_{\downarrow}. \quad (10)$$



$\uparrow$			$\downarrow$			Índice total $I$
Binário	Inteiro	Índice $i_{\uparrow}$	Binário	Inteiro	Índice $i_{\downarrow}$	
00011	3	0	01111	15	0	0
00011	3	0	10111	23	1	1
00011	3	0	11011	27	2	2
00011	3	0	11101	29	3	3
00011	3	0	11110	30	4	4
00101	5	1	01111	15	0	5
00101	5	1	10111	23	1	6
00101	5	1	11011	27	2	7
00101	5	1	11101	29	3	8
00101	5	1	01111	30	4	9
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
11000	24	9	11011	27	2	47
11000	24	9	11101	29	3	48
11000	24	9	01111	30	4	49

**Tabela 1:** Tabela com a indexação dos estados  $\uparrow$ ,  $\downarrow$  e as respectivas representações binária e inteira dos estados.

Esse tipo de organização otimiza o armazenamento dos estados do sistema, além de possibilitar uma alternativa à construção do hamiltoniano em sua forma matricial. No método de Lanczos a matriz original do problema não é diagonalizada, ela é apenas utilizada na construção dos vetores do método como mostrado no passo 9 do Algoritmo 1. O hamiltoniano de Hubbard é dividido em dois termos, o termo de *hopping* ( $H_{\text{hop}}$ ) e o de interação ( $H_{\text{int}}$ )

$$H = H_{\text{hop}} + H_{\text{int}} \quad (11)$$

onde

$$H_{\text{hop}} = -t \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} (c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + c_{j,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma})$$

$$H_{\text{int}} = U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} \quad (12)$$

O termo de interação é diagonal, portanto não é preciso armazená-lo, podendo ser recalculado a cada passo da iteração quando assim necessário. O termo de *hopping*, no entanto, não é diagonal e o seu armazenamento completo consome uma quantidade elevada de memória em sistemas grandes. O recálculo dos elementos dessa matriz também não é viável devido ao aumento no tempo de processamento.

Os operadores  $c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma}$  alteram apenas os spins  $\sigma$ . Aplicando  $c_{2,\uparrow}^\dagger c_{1,\uparrow}$  ao estado  $(00011) \times (11110)$ , citado anteriormente, terá como resultado  $(00101) \times (11110)$

alterando apenas a parte  $\uparrow$  do sistema. Com isso é possível então escrever o  $H_{\text{hop}}$  como uma soma de Kronecker

$$H_{\text{hop}} = H_{\uparrow} \oplus H_{\downarrow} = H_{\uparrow} \otimes I_{\downarrow} + I_{\uparrow} \otimes H_{\downarrow} \quad (13)$$

onde

$$A \otimes B = \begin{pmatrix} a_{1,1}B & \cdots & a_{1,m}B \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{m,1}B & \cdots & a_{m,m}B \end{pmatrix} \text{ e } a_{1,1}B = \begin{pmatrix} a_{1,1}b_{1,1} & \cdots & a_{1,1}b_{1,n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{1,1}b_{n,1} & \cdots & a_{1,1}b_{n,n} \end{pmatrix}. \quad (14)$$

Devido a forma pela qual o hamiltoniano foi organizado, equação (13), é possível observar que a matriz  $H_{\uparrow}$  transforma blocos inteiros de valores em outros blocos de mesmo tamanho, esses blocos podem ser organizados na forma de sub-vetores de dimensão igual a  $\dim H_{\uparrow}$ , enquanto que a matriz  $H_{\downarrow}$  transforma vetores dentro do mesmo bloco [33].

Os vetores de estado obtidos no método de Lanczos são organizados como mostrado na Tabela 1, tendo a forma

$$\vec{X} = \begin{pmatrix} x_0 \\ \vdots \\ x_{\dim H_{\downarrow}-1} \\ \hline x_{\dim H_{\downarrow}} \\ \vdots \\ x_{2 \cdot \dim H_{\downarrow}-1} \\ \hline \vdots \\ \hline \vdots \\ \hline x_{\dim H_{\uparrow} \cdot \dim H_{\downarrow}-1} \end{pmatrix} \quad (15)$$

e cada bloco pode ser escrito da forma

$$X^{(i)} = \begin{pmatrix} x_{i \cdot \dim H_{\downarrow}} \\ \vdots \\ x_{(i+1) \cdot \dim H_{\downarrow}-1} \end{pmatrix} \quad (16)$$

onde  $i=0, 1, 2, \dots, \dim H_{\uparrow}-1$ .

Portanto em  $(H_{\uparrow} \otimes I_{\downarrow})\vec{X}$  a matriz  $H_{\uparrow}$  opera no vetor de estado fazendo o *hopping* de spins *up* transformando todo um conjunto de estados base  $X^{(i)}$  em outro, visto que todos os estados base de um bloco  $X^{(i)}$  tem a mesma configuração de spins *up*. Essa operação tem a seguinte forma

$$(H_{\uparrow} \otimes I_{\downarrow})\vec{X} = H_{\uparrow} \begin{pmatrix} X^{(0)} \\ \vdots \\ X^{(\dim H_{\uparrow}-1)} \end{pmatrix}. \quad (17)$$

No termo  $(I_{\uparrow} \otimes H_{\downarrow})\vec{X}$  a matriz  $H_{\downarrow}$  é responsável pelo *hopping* de spins *down*, transformando os estados base de um mesmo  $X^{(i)}$  como mostra a equação abaixo

$$(I_{\uparrow} \otimes H_{\downarrow})\vec{X} = \begin{pmatrix} H_{\downarrow} X^{(0)} \\ \vdots \\ H_{\downarrow} X^{(\dim H_{\uparrow}-1)} \end{pmatrix}. \quad (18)$$

Dessa forma é possível armazenar apenas as matrizes  $H_{\uparrow}$  e  $H_{\downarrow}$  com dimensões  $\begin{pmatrix} N_s \\ N_{\uparrow} \end{pmatrix}$  e  $\begin{pmatrix} N_s \\ N_{\downarrow} \end{pmatrix}$  respectivamente, um valor bem menor do que  $\begin{pmatrix} N_s \\ N_{\uparrow} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} N_s \\ N_{\downarrow} \end{pmatrix}$ , que é a dimensão da matriz  $H_{\text{hop}}$ .

Assim, quando houver a necessidade do valor de algum  $H_{i,j}$  dentro do algoritmo é possível buscá-lo dentro das matrizes  $H_{\uparrow}$  e  $H_{\downarrow}$ , já que essas matrizes estão indexadas segundo a organização descrita acima na equação (10).

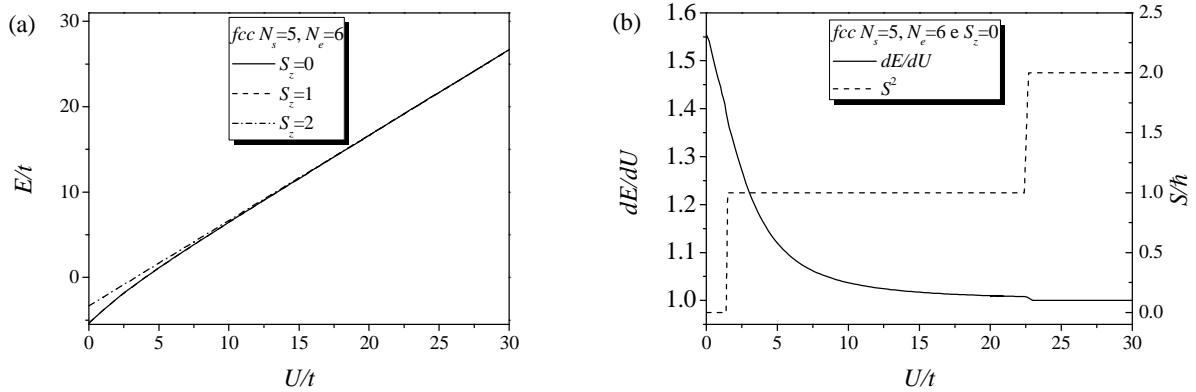
### 2.2.1 Operador $S^2$

Como mostrado na Figura 3, uma forma de detectar um ponto de transição quântica é através da competição entre a energia do estado fundamental e do primeiro estado excitado. No caso do modelo de Hubbard, observamos a partir de cálculos com o método de Lanczos que ocorrem regiões de degenerescência entre o estado fundamental e estados excitados. Neste trabalho desenvolvemos um método de obtenção do spin total  $S$  do sistema, como forma de caracterizar o ponto de transição quântica, nos casos em que ocorrem alteração do valor do spin total do sistema.

Em Souza [34] foi criado um diagrama de transição de estados quânticos a partir de *clusters* de uma rede *fcc*. Nesse trabalho foi encontrado o estado fundamental do sistema em vários subespaços de spin e número de elétrons. A transição ocorre quando os estados de alguns subespaços de spin ( $S_z$ ) e mesmo número de elétrons se tornam degenerados.

Na Figura 4 foi analisado, utilizando o método de Lanczos, um *cluster* de uma rede *fcc*, semelhante ao utilizado em Souza [34], com número de sítios igual a 5 e número de elétrons igual a 6. A Figura 4 (a) apresenta a energia do estado fundamental

de vários subespaços de spin em função de  $U/t$  e a Figura 4 (b) mostra o gráfico da derivada da energia do estado fundamental do subespaço de  $S_z = 0$  e o valor do spin  $S$  respectivo (em unidades de  $\hbar$ ), em função de  $U/t$ . A não analiticidade da derivada demonstra um ponto de transição e é possível ser observado que os estados se degeneram a partir de  $U/t = 22.5$ . Esse estado tem spin  $S = 2$  podendo ter os estados degenerados de  $S_z = -2, -1, 0, 1, \text{ e } 2$ .



**Figura 4:** Energias do estado fundamental, spin total e derivada da energia em função de  $U/t$  de um cluster de rede fcc com  $N_s=5, N_e=6$ .

A investigação do ponto crítico a partir da degenerescência é possível, mas exige o cálculo do sistema em todos os subespaços de  $S_z$ , não sendo, portanto, uma evidência tão forte, visto que não analisa o estado do sistema em si, observa apenas a energia. Podem ocorrer também, em alguns casos, erro na convergência no método de Lanczos. Esses erros serão analisados mais adiante neste trabalho.

O algoritmo desenvolvido para o cálculo do spin total  $S$  utiliza como base o operador  $S^2$  e a relação

$$S^2 = S(S+1). \quad (19)$$

Sendo

$$S = \sum \vec{S}_j, \quad (20)$$

onde

$$\vec{S}_j = S_j^x \vec{i} + S_j^y \vec{j} + S_j^z \vec{k} \quad (21)$$

e é possível escrever os operadores levantamento ( $S_j^+$ ) e abaixamento ( $S_j^-$ ) de spin como

$$\left. \begin{aligned} S_j^+ &= S_j^x + iS_j^y \\ S_j^- &= S_j^x - iS_j^y \end{aligned} \right\} \rightarrow \begin{cases} S_j^x = \frac{S_j^+ + S_j^-}{2} \\ S_j^y = \frac{S_j^+ - S_j^-}{i2} \end{cases}. \quad (22)$$

Assim, no modelo de Hubbard,  $S_j^+$  e  $S_j^-$  podem ser escrito da seguinte forma

$$\begin{aligned} S_j^+ &= c_{j\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow} \\ S_j^- &= c_{j\downarrow}^\dagger c_{j\uparrow} \end{aligned}. \quad (23)$$

O operador  $S_j^z$  é

$$S_j^z = \frac{1}{2}(n_{j\uparrow} - n_{j\downarrow}) \quad (24)$$

e após algumas operações algébricas é possível escrever o operador  $S^2$  como

$$S^2 = \frac{1}{4} \sum_{i,j,\sigma} \{ n_{i\sigma} (n_{j\sigma} - n_{j-\sigma} + 2\delta_{ij}) - 2c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} c_{j-\sigma}^\dagger c_{i-\sigma} \}. \quad (25)$$

### 2.2.2 Função $L_\delta$

O valor de  $S$  resulta em uma informação segura a cerca do ponto de transição entre estados com diferentes valores de spin total. No entanto, existem transições possíveis entre diferentes estados com o mesmo valor de spin total, um exemplo desse tipo de transição é a que ocorre entre um sistema paramagnético e um sistema antiferromagnético. Em ambos os casos o spin total é zero. No estado paramagnético o valor zero é devido ao desordenamento dos spins, enquanto que no estado antiferromagnético o valor do spin total é o resultado de um ordenamento antiparalelo dos spins do sistema.

Uma informação importante e que pode trazer um melhor entendimento sobre o estado do sistema é a função de correlação spin-spin  $L_\delta$  [35, 36].

Neste trabalho, como considera-se apenas o estado fundamental, defini-se  $L_\delta$  como

$$L_\delta = \frac{1}{2N_s} \sum_{i,j} \langle 0 | \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j | 0 \rangle \gamma(i, j), \quad (26)$$

onde  $|0\rangle$  é o estado fundamental e  $\gamma(i, j)$  é uma função do tipo delta, tendo valor apenas quando o sítio  $i$  é o  $\delta^\circ$  vizinho do sítio  $j$ , portanto

$$\gamma(i, j) = \begin{cases} 1, & \text{se } i \text{ for o } \delta^\circ \text{ vizinho de } j \\ 0, & \text{outros casos} \end{cases} \quad (27)$$

Das equações (21), (22) e (23) é possível escrever  $L_\delta$  como

$$L_\delta = \frac{1}{4N_s} \sum_i \left\langle n_{i,\uparrow} n_{i+\delta,\uparrow} + n_{i,\downarrow} n_{i+\delta,\downarrow} - n_{i,\uparrow} n_{i+\delta,\downarrow} - n_{i,\downarrow} n_{i+\delta,\uparrow} \right. \\ \left. - 2(c_{i,\uparrow}^\dagger c_{i+\delta,\uparrow} c_{i+\delta,\downarrow}^\dagger c_{i,\downarrow} + c_{i,\downarrow}^\dagger c_{i+\delta,\downarrow} c_{i+\delta,\uparrow}^\dagger c_{i,\uparrow}) \right\rangle \quad (28)$$

Seguindo passos análogos aos utilizados para obter a equação (25) é possível simplificar  $L_\delta$  e obter uma equação dada por

$$L_\delta = \frac{1}{8N_s} \sum_{i,j,\sigma} \left\langle \{n_{i\sigma}(n_{j\sigma} - n_{j-\sigma}) - 2c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} c_{j-\sigma}^\dagger c_{i-\sigma}\} \gamma(i, j) \right\rangle. \quad (29)$$

Em [35,36] são definidos estados magnéticos do sistema a partir das funções de correlação que serão usadas como base para as análises feitas neste trabalho. As correlações são definidas como:

Antiferromagnética (AF): quando  $L_1 < 0$  e  $L_2 > 0$ .

Ferromagnético saturada (FS): quando  $L_1 > 0$  e  $L_2 > 0$ .

Ferromagnético não saturada (FN): quando  $L_1 > 0$  e  $L_2 < 0$ .

Paramagnética (P): quando  $L_1 \leq 0$  e  $L_2 \leq 0$ .

Neste trabalho foram levados em consideração as funções de correlações além do valor do spin total na determinação do estado magnético do sistema.

### 2.2.3 Modelo de Hubbard com $U = \infty$

Um sistema representado pelo modelo de Hubbard com  $U = 0$  apresenta um estado paramagnético, visto que não existe nenhum empecilho a estados com dupla ocupação. Com o aumento do valor de  $U$  o estado fundamental pode apresentar algum spin líquido. Assim sendo, é possível realizar uma análise inicial do sistema para saber se ele apresenta ou não transição de estado quântico, resolvendo o caso limite  $U = \infty$ .

Um algoritmo que resolve um sistema de Hubbard no caso especial de  $U = \infty$  é de fácil implementação, sendo necessário apenas excluir estados base duplamente ocupados do método e evitar *hoppings* que gerem dupla ocupação (Tabela 2). Dessa forma, uma análise prévia de um sistema com  $U = \infty$  que apresente algum spin remanescente deve ter transição quântica. Esse algoritmo serve de análise qualitativa de sistemas com comportamento desconhecido, poupando tempo de análises feitas a partir de varredura do valor de  $U/t$ .

O método citado não serve para analisar casos em que o número de elétrons ( $N_e$ ) é maior ou igual ao número de sítios ( $N_s$ ). Porém, para sistemas com  $N_e > N_s$  é possível utilizar sistemas análogos, com  $N_e < N_s$  utilizando o fato de existir simetria partícula buraco. Essa análise pode ser feita levando em consideração que

$$E_{2N_s-N_e}(-t) = E_{N_e}(t) + U(N_s - N_e), \quad (30)$$

onde  $E_X(t)$  é a energia do estado com  $X$  elétrons em função do parâmetro  $t$  do hamiltoniano de Hubbard e o estado com  $N_e > N_s$  apresentar o mesmo valor de spin total que o sistema com  $N_e < N_s$  [13].

Sítio A	Sítio B	$U$ finito	$U = \infty$
-	-	✓	✓
↑	-	✓	✓
-	↑	✓	✓
↓	-	✓	✓
-	↓	✓	✓
↑	↓	✓	✓
↓	↑	✓	✓
↑↓	-	✓	-
-	↑↓	✓	-
↑	↑	✓	✓
↓	↓	✓	✓
↑	↑↓	✓	-
↑↓	↑	✓	-
↓	↑↓	✓	-
↑↓	↓	✓	-
↑↓	↑↓	✓	-

**Tabela 2:** Representação dos possíveis estados de um sistema de 2 sítios. O “✓” significa que o estado base existe para o caso representado por sua coluna.

## 2.3 Método de Lanczos

O método de Lanczos reduz matrizes a uma forma tridiagonal utilizando métodos iterativos para criar uma nova base de um dado hamiltoniano. Assim, a matriz gerada pode ser facilmente diagonalizada e armazenada sendo essa a utilidade mais conhecida do método. Dentro de algumas áreas da Física vem sendo utilizada uma variante do método, através da qual é possível obter o estado fundamental de sistemas físicos de forma rápida e eficiente [26].

O hamiltoniano de Hubbard é uma matriz hermitiana real o que torna iguais as diagonais secundárias do método de Lanczos.

O algoritmo do método de Lanczos consiste em criar um vetor  $|\phi_0\rangle$  gerado através da combinação linear dos vetores base do sistema estudado. Normalmente a combinação linear inicial é aleatória. A partir do vetor inicial  $|\phi_0\rangle$  é criado um  $|\phi_1\rangle$  tal que

$$|\phi_1\rangle = H|\phi_0\rangle - a_0|\phi_0\rangle, \quad (31)$$

em que  $a_0$  é um parâmetro variacional.

O novo vetor deve ser ortogonal ao anterior, nesse sentido, o método impõe que  $\langle\phi_1|\phi_1\rangle$  é minimizando com respeito ao parâmetro variacional  $a_0$ , ou seja,  $\frac{\partial\langle\phi_1|\phi_1\rangle}{\partial a_0} \equiv 0$ ,

temos:

$$\langle\phi_1|\phi_1\rangle = \langle\phi_0|H^2|\phi_0\rangle - 2a_0\langle\phi_0|H|\phi_0\rangle + a_0^2\langle\phi_0|\phi_0\rangle \quad (32)$$

então

$$\frac{\partial\langle\phi_1|\phi_1\rangle}{\partial a_0} = -2\langle\phi_0|H|\phi_0\rangle + 2a_0\langle\phi_0|\phi_0\rangle \quad (33)$$

sendo  $a_0$  igual a

$$a_0 = \frac{\langle\phi_0|H|\phi_0\rangle}{\langle\phi_0|\phi_0\rangle}. \quad (34)$$

Por ser um processo iterativo, deve-se operar  $H$  sobre  $|\phi_1\rangle$  e de forma análoga será criado um novo vetor  $|\phi_2\rangle$  a partir dos dois vetores anteriores  $|\phi_1\rangle$  e  $|\phi_0\rangle$ :

$$|\phi_2\rangle = H|\phi_1\rangle - a_1|\phi_1\rangle - b_1^2|\phi_0\rangle. \quad (35)$$

Então minimizando  $\langle\phi_2|\phi_2\rangle$  com respeito a  $a_1$  e  $b_1$ , ou seja,  $\frac{\partial\langle\phi_2|\phi_2\rangle}{\partial a_1} \equiv 0$  e

$\frac{\partial\langle\phi_2|\phi_2\rangle}{\partial b_1} \equiv 0$ , temos:

$$\langle\phi_2|\phi_2\rangle = \langle\phi_1|H^2|\phi_1\rangle - 2a_1\langle\phi_1|H|\phi_1\rangle + a_1^2\langle\phi_1|\phi_1\rangle - 2b_1^2\langle\phi_0|H|\phi_1\rangle + b_1^4\langle\phi_0|\phi_0\rangle. \quad (36)$$

Então:



$$\frac{\partial \langle \phi_2 | \phi_2 \rangle}{\partial a_1} = -2 \langle \phi_1 | H | \phi_1 \rangle + 2a_1 \langle \phi_1 | \phi_1 \rangle \quad (37)$$

e

$$\frac{\partial \langle \phi_2 | \phi_2 \rangle}{\partial b_1} = -4b_1 \langle \phi_0 | H | \phi_1 \rangle + 4b_1^3 \langle \phi_0 | \phi_0 \rangle. \quad (38)$$

Assim, os valores dos parâmetros variacionais  $a_1$  e  $b_1$  são:

$$a_1 = \frac{\langle \phi_1 | H | \phi_1 \rangle}{\langle \phi_1 | \phi_1 \rangle} \text{ e } b_1^2 = \frac{\langle \phi_0 | H | \phi_1 \rangle}{\langle \phi_0 | \phi_0 \rangle} \quad (39)$$

Continuando o processo,  $|\phi_3\rangle$  é definido como:

$$|\phi_3\rangle = H|\phi_2\rangle - a_2|\phi_2\rangle - b_2^2|\phi_1\rangle - \gamma|\phi_0\rangle. \quad (40)$$

É possível observar que o parâmetro  $\gamma$  da equação (40) será nulo após a minimização com relação à  $\langle \phi_3 | \phi_3 \rangle$ ,

$$0 \equiv \frac{\partial \langle \phi_3 | \phi_3 \rangle}{\partial \gamma} = -\langle \phi_0 | H | \phi_2 \rangle - \langle \phi_2 | H | \phi_0 \rangle - 2\gamma \langle \phi_0 | \phi_0 \rangle. \quad (41)$$

No método de Lanczos é garantida as condições de ortogonalidade de um dado vetor com relação aos vetores prévios,  $\langle \phi_1 | \phi_2 \rangle = 0$  e  $\langle \phi_0 | \phi_2 \rangle = 0$ , assim

$$\langle \phi_0 | H | \phi_2 \rangle = \langle \phi_2 | H | \phi_0 \rangle = \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle + a_0 \langle \phi_0 | \phi_2 \rangle = 0. \quad (42)$$

o que implica que  $\gamma = 0$ .

Com isso, a melhor combinação linear nesse processo contém apenas três termos.

Assim sendo, é possível escrever o vetor  $n = 0, 1, 2, \dots$  como

$$|\phi_{n+1}\rangle = H|\phi_n\rangle - a_n|\phi_n\rangle - b_n^2|\phi_{n-1}\rangle, \quad (43)$$

em que

$$a_n = \frac{\langle \phi_n | H | \phi_n \rangle}{\langle \phi_n | \phi_n \rangle} \text{ e } b_n^2 = \frac{\langle \phi_n | \phi_n \rangle}{\langle \phi_{n-1} | \phi_{n-1} \rangle} \quad (44)$$

sendo  $b_0 = 0$  e  $|\phi_{-1}\rangle = 0$ .

O conjunto de vetores ortogonais  $\{|\phi_0\rangle, |\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle, \dots\}$  pode ser normalizado e usado como uma base para o operador  $H$ . Uma maneira de criar um novo conjunto de vetores ortonormais  $\{|\varphi_0\rangle, |\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle, \dots\}$  é considerar o vetor inicial  $|\phi_0\rangle$  já normalizado,

então  $|\varphi_0\rangle = |\phi_0\rangle$  e a partir dele criar outros vetores normalizando-os no final do processo. Sendo então

$$a_n = \frac{\langle \phi_n | H | \phi_n \rangle}{\langle \phi_n | \phi_n \rangle} = \frac{\langle \phi_n | H | \phi_n \rangle \frac{\|\phi_n\|^2}{\|\phi_n\|^2}}{\langle \phi_n | \phi_n \rangle \frac{\|\phi_n\|^2}{\|\phi_n\|^2}} = \frac{\langle \phi_n | H | \phi_n \rangle}{\langle \phi_n | \phi_n \rangle} \quad , \quad b_n = \frac{\|\phi_n\|}{\|\phi_{n-1}\|} \quad (45)$$

e

$$|\varphi_{n+1}\rangle = \frac{\|\phi_n\|}{\|\phi_{n+1}\|} \left\{ H|\phi_n\rangle - a_n|\phi_n\rangle - \frac{\|\phi_n\|}{\|\phi_{n-1}\|} |\phi_{n-1}\rangle \right\}. \quad (46)$$

Substituindo (45) em (46) é possível escrever os vetores ortonormais do conjunto  $\{|\varphi_0\rangle, |\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle, \dots\}$  como sendo

$$|\varphi_{n+1}\rangle = b_{n+1}^{-1} \left\{ H|\phi_n\rangle - a_n|\phi_n\rangle - b_n|\phi_{n-1}\rangle \right\}. \quad (47)$$

A matriz  $H$  em sua forma tridiagonal é dada por

$$H = \begin{bmatrix} a_0 & b_1 & 0 & \cdots & 0 \\ b_1 & a_1 & b_2 & \ddots & \vdots \\ 0 & b_2 & a_2 & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & b_{n-1} \\ 0 & \cdots & 0 & b_{n-1} & a_{n-1} \end{bmatrix}. \quad (48)$$

Analisado  $b_n$  em (45) temos que

$$b_1 = \frac{\|\phi_1\|}{\|\phi_0\|} = \frac{\|\phi_1\|}{1} = \|\phi_1\|, \quad b_2 = \frac{\|\phi_2\|}{\|\phi_1\|} = \frac{\|\phi_2\|}{b_1} \quad \text{e} \quad b_3 = \frac{\|\phi_3\|}{\|\phi_2\|} = \frac{\|\phi_3\|}{b_1 b_2}. \quad (49)$$

Então é possível escrever as seguintes relações

$$b_n = \frac{\|\phi_n\|}{\prod_{i=1}^{n-1} b_i} \quad (50)$$

e

$$\|\phi_n\| = \prod_{i=1}^n b_i. \quad (51)$$

Assim, após a criação dos dois primeiros vetores é possível, a partir de (47), junto com as equações (50) e (51), criar um algoritmo iterativo que cria apenas os vetores unitários, sem a necessidade dos  $|\phi_n\rangle$  para a obtenção das normas  $\|\phi_n\|$ , seguindo os passos descritos a seguir.

É criado e normalizado um vetor aleatório, obtendo o vetor  $|\varphi_0\rangle$ , posteriormente é criado o vetor  $H|\varphi_0\rangle$  e a partir dele é calculado  $a_0 = \langle \varphi_0 | H | \varphi_0 \rangle$ . Reproduce-se o cálculo feito na equação  $|\phi_1\rangle = H|\varphi_0\rangle - a_0|\varphi_0\rangle$ , assim, é obtido  $b_1 = \|\phi_1\|$  e divide-se o vetor  $|\phi_1\rangle$  por  $b_1$  cujo resultado é  $|\varphi_1\rangle$ .

Até esse ponto do algoritmo foram obtidos e armazenados os vetores  $|\varphi_0\rangle, |\varphi_1\rangle$  e os valores de  $a_0$  e  $b_1$ . Os passos seguintes são similares, porém dentro de um *looping* até que todos os vetores sejam criados. Portanto é criado  $H|\varphi_n\rangle$ , e do produto interno deste por  $|\varphi_n\rangle$  é obtido  $a_n = \langle \varphi_n | H | \varphi_n \rangle$ . Com esse resultado é calculado o vetor  $b_{n+1}|\varphi_{n+1}\rangle = \{H|\varphi_n\rangle - a_n|\varphi_n\rangle - b_n|\varphi_{n-1}\rangle\}$ , os passos posteriores são: (a) achar a norma deste vetor, que é o valor de  $b_{n+1}$ , dividir o vetor  $b_{n+1}|\varphi_{n+1}\rangle$  por  $b_{n+1}$  e (b) encontrar próximo vetor unitário do método  $|\varphi_{n+1}\rangle$ . Esses passos são mostrados no pseudocódigo do algoritmo de Lanczos, Algoritmo 1.

---

**Entradas:**  $w$  = vetor unitário aleatório  
 $H$  = Hamiltoniano na forma matricial

---

```

1:  $v(0 : n-1) = 0; j = 0$ 
2: Enquanto ( $j < n$ )
3:   Se ( $j \neq 0$ )
4:     Para ( $i = 0 : n-1$ )
5:        $t = w_i; w_i = v_i/b_i; v_i = -b_i t$ 
6:     Fim - Para
7:   Fim - Se
8:    $v = v + H \cdot w$ 
9:    $a_j = w^* v; v = v - a_j w; j = j + 1; b_j = \|v\|_2$ 
10: Fim - Enquanto
11: Diag( $a, b, n | E, V$ )
12: Fim

```

---

**Algoritmo 1:** Pseudocódigo do algoritmo de Lanczos.

O passo 11 do algoritmo é a diagonalização da matriz tridiagonal ( $n \times n$ ) construída a partir dos vetores  $a=(a_0, a_1, \dots, a_n)$  e  $b=(b_1, b_2, \dots, b_n)$ . Com isso obtêm-se todas as auto-energias (vetor  $E$ ) e auto-vetores (Matriz  $V$ ) na mesma base da matriz tridiagonal.

### 2.3.1 Método de diagonalização exata

A diagonalização de matrizes foi utilizada neste trabalho não com o intuito de obter os auto-estados e auto-energias do hamiltoniano de Hubbard, mas sim para calcular o estado fundamental dentro do algoritmo do método de Lanczos, como mostrado na linha 11 do Algoritmo 1. O método consiste em resolver sistemas de equações lineares. Da seguinte forma.

Dado uma matriz

$$M = \begin{bmatrix} \langle \phi_1 | M | \phi_1 \rangle & \langle \phi_1 | M | \phi_2 \rangle & \cdots & \langle \phi_1 | M | \phi_N \rangle \\ \langle \phi_2 | M | \phi_1 \rangle & \langle \phi_2 | M | \phi_2 \rangle & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \\ \langle \phi_N | M | \phi_1 \rangle & \cdots & & \langle \phi_N | M | \phi_N \rangle \end{bmatrix}, \quad (52)$$

onde  $\{|\phi_1\rangle; |\phi_2\rangle; \dots; |\phi_N\rangle\}$  é o conjunto de vetores que representam  $N$  equações linearmente independentes.

Definindo o autovetor  $i$  como

$$|\psi_i\rangle = \sum_{j=1}^N a_{i,j} |\phi_j\rangle. \quad (53)$$

onde  $a_{i,j}$  é o índice que representa o modulo de  $|\psi_i\rangle$  na direção de  $|\phi_j\rangle$ , então

$$M|\psi_i\rangle = \sum_{j=1}^N a_{i,j} M|\phi_j\rangle. \quad (54)$$

Portanto é possível encontrar o autovalor  $E_i$  aplicando o operador  $M$  ao autovetor  $|\psi_i\rangle$

$$M|\psi_i\rangle = M \sum_{j=1}^N a_{i,j} |\phi_j\rangle = E_i \sum_{j=1}^N a_{i,j} |\phi_j\rangle. \quad (55)$$

Que forma um sistema de equações lineares com  $N$  equações e  $N$  incógnitas e pode ser resolvido

$$\text{Det}[M - EI] = 0. \quad (56)$$

$I$  é a matriz identidade que gera um polinômio de grau  $N$  cuja solução são os autovalores  $E_i$ . Substituindo os autovalores encontrados em (56) é possível determinar os coeficientes  $a_{i,j}$ .

Existem inúmeros algoritmos computacionais para resolver diagonalizações de diversos tipos de matrizes, sendo um dos mais famosos o método de Jacobi. Neste trabalho as matrizes a serem diagonalizadas são tridiagonais, frutos do tratamento

matemático do método de Lanczos, e com isso foi utilizado o algoritmo SSTEVE do pacote de algoritmos LAPACK [37].

### 2.3.1 Método de Lanczos modificado

A descrição do método foi feita, até este ponto, de forma generalizada, cujo resultado é reduzir matrizes a uma forma tridiagonal. Entretanto a maior vantagem do método de Lanczos está na possibilidade de se obter o estado fundamental do hamiltoniano a partir de uma simples modificação do método, onde o processo de criação de vetores pode ser interrompido em um ponto  $m < n$ , onde  $n$  é a dimensão da matriz  $H$ . A matriz truncada resultante é então diagonalizada, onde é obtido o estado fundamental. Esse estado é utilizado como novo vetor inicial do método, repetindo esse processo até a convergência da energia. Nesse processo o vetor inicial de cada passo da iteração vai convergindo gradativamente para o estado fundamental do sistema, alguns estudos mostram que, a depender do sistema, por volta de 100 iterações já é possível afirmar que o estado encontrado é o fundamental [38].

É importante que a projeção do vetor inicial  $|\phi_0\rangle$  no estado fundamental  $|\psi_0\rangle$  seja não nula, ou seja,  $\langle\psi_0|\phi_0\rangle \neq 0$ . Essa afirmação deve ser satisfeita, pois com as sucessivas interações o vetor  $|\phi_0\rangle$  passa a ter a sua componente na direção de  $|\psi_0\rangle$  favorecida em detrimento das outras. Caso  $\langle\psi_0|\phi_0\rangle = 0$  o método convergirá para o menor estado excitado dentre as componentes não nulas do vetor  $|\phi_0\rangle$ . Assim sendo, se  $|\psi_1\rangle$  é o estado primeiro excitado e  $\langle\psi_0|\phi_0\rangle = 0$  e  $\langle\psi_1|\phi_0\rangle \neq 0$  o método convergirá para o estado primeiro excitado.

Um algoritmo usualmente apresentado na literatura, para a obtenção do estado fundamental, consiste em interromper o processo iterativo de criação de vetores quando  $b_j = 0$  [39], dessa forma é possível diagonalizar a matriz resultante e o estado fundamental obtido é uma boa aproximação para o estado fundamental do sistema, Algoritmo 2.

---

**Entradas:**  $w$  = vetor unitário aleatório  
 $H$  = Hamiltoniano na forma matricial

---

```

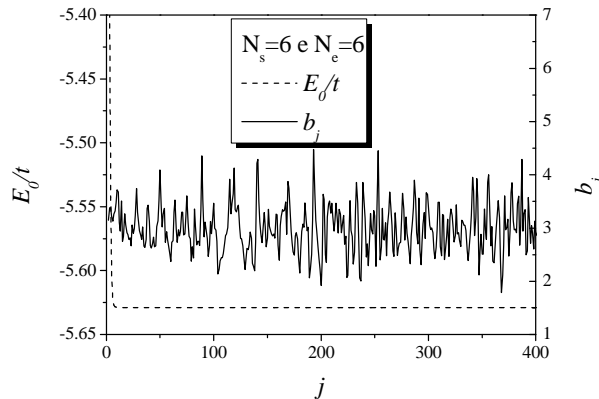
1:  $v(0 : n-1) = 0; b_0 = 1; j = 0$ 
2: Enquanto ( $b_j \neq 0$ )
3:   Se ( $j \neq 0$ )
4:     Para ( $i = 0 : n-1$ )
5:        $t = w_i; w_i = v_i/b_i; v_i = -b_i t$ 
6:     Fim - Para
7:   Fim - Se
8:    $v = v + H \cdot w$ 
9:    $a_j = w^* v; v = v - a_j w; j = j+1; b_j = \|v\|_2$ 
10: Fim - Enquanto
11:  $\text{Diag}(a, b, j|E_0, V_0)$ 
12: Fim

```

---

**Algoritmo 2:** Pseudocódigo do algoritmo de Lanczos.

Apesar da fácil implementação, esse algoritmo não tem bom desempenho no estudo do modelo de Hubbard, uma vez que o processo nunca atinge  $b_j = 0$  devido a instabilidades computacionais do método, fato observado na Figura 5. Devido a essas imprecisões numéricas é bem conhecido que existe uma perda de ortogonalidade nas sucessivas iterações do método [40]. Essa perda de ortogonalidade cresce com o valor de  $j$  e pode levar a estados duplicados ou espúrios. Usar um processo de ortonormalização como o de Gram-Schmidt é uma possibilidade, entretanto requer mais tempo de processamento além de mais alocação de memória para armazenar todos os vetores do método, o que não é desejável visto que para sistemas muito grandes não haveria memória suficiente.



**Figura 5:** Energia do estado fundamental e  $b_j$  em função do número de vetores  $j$  do método de Lanczos. O sistema consiste de uma rede unidimensional com  $N_s=6$ ,  $N_e=6$ .

Uma forma de superar esse problema é interromper o processo iterativo em um ponto  $j < n$  [33, 41-43], uma vez que com poucos vetores já é possível alcançar a convergência da energia, como mostra a Figura 5.

Definir arbitrariamente a quantidade de vetores a serem gerados não é uma opção adequada quando o sistema a ser estudado é desconhecido. Assim, é possível interromper as interações no ponto em que estado fundamental atinge a convergência, ou seja, quando o erro entre valores da energia de duas iterações sucessivas é menor que um critério de erro arbitrário. Esse processo é possível de ser realizando implementando uma diagonalização da matriz do método de Lanczos a cada iteração, como descrito no Algoritmo 3.

Os algoritmos apresentados até este ponto são otimizados de maneira que não necessitam armazenar os vetores base da matriz tridiagonal gerada, sendo eficientes para a solução de problemas que necessitem apenas dos autovalores (energias) do sistema. Entretanto, no estudo das propriedades quânticas se faz necessário obter informações não apenas dos autovalores, mas também obter propriedades retiradas dos autovetores, que são os estados do sistema.

---

**Entradas:**  $w$  = vetor unitário aleatório  
 $H$  = Hamiltoniano na forma matricial

---

```

1:  $v(0:n-1) = 0; b_0 = 1; j = 0$ 
2: Enquanto ( $Erro > X$ )
3:   Se ( $j \neq 0$ )
4:     Para ( $i = 0 : n-1$ )
5:        $t = w_i; w_i = v_i/b_i; v_i = -b_i t$ 
6:     Fim - Para
7:   Fim - Se
8:    $v = v + H \cdot w$ 
9:    $a_j = w^* v; v = v - a_j w; j = j + 1; b_j = \|v\|_2$ 
10:   $Diag(a, b, j|E_0, V_0)$ 
11:   $Erro = |E_0 - E|$ 
12:   $E = E_0$ 
13: Fim - Enquanto
14: Fim

```

---

**Algoritmo 3:** Pseudocódigo do algoritmo de Lanczos.

Apesar do passo  $Diag(a, b, n|E, V)$  e  $Diag(a, b, j|E_0, V_0)$  dos algoritmos terem como resultado os autovetores  $V$  e  $V_0$ , esses vetores tem como base os vetores do método de Lanczos que, como visto, são descartados no processo para diminuir o custo

em alocação de memória, não sendo possível retomar esses estados para a base original do hamiltoniano para que então sejam utilizados para obter informações quântica do sistema. Os custos de alocação de memória para esses vetores se tornam inviáveis para sistemas muito grandes, entretanto é possível retomar os vetores utilizando o mesmo vetor inicial usado nos algoritmos. Esse processo está descrito no Algoritmo 4.

Outra abordagem do método de Lanczos bastante eficiente é o Algoritmo *Explicit restart Lanczos* (ERL) [44]. Nele é fixado o número de vetores a serem gerados pelo método de Lanczos. A matriz truncada resultante é então diagonalizada, onde é obtido o estado fundamental da mesma, como mostra o Algoritmo 5. "Realizar Algoritmo 4 ( $w, a, b, H, V_0 \mid r$ )" é um passo do algoritmo que calcula o vetor de estado fundamental  $r$  na base do hamiltoniano  $H$  e as entradas desse subprograma são  $w, a, b, H$  e  $V_0$ .

---

**Entradas:**  $w, a, b$  = mesmos vetores do Algoritmo 3  
 $H$  = Hamiltoniano na forma matricial  
 $V_0$  = estado fundamental do Algoritmo 3  
 $m=j$  final do Algoritmo 3

---

```

1:  $v(0:n-1) = 0$ 
2:  $r(0:n-1) = 0$ 
3: Para ( $j = 0:m-1$ )
4:   Se ( $j \neq 0$ )
5:     Para ( $i = 0:n-1$ )
6:        $t = w_i; w_i = v_i/b_j; v_i = -b_j t$ 
7:     Fim - Para
8:   Fim - Se
9:    $r = r + y_j w$ 
10:   $v = v + H \cdot w$ 
11:   $v = v - a_j w$ 
12: Fim - Para
13: Fim

```

---

**Algoritmo 4:** Pseudocódigo que retoma os vetores do algoritmo de Lanczos.

O vetor  $r$  é então utilizado como o vetor inicial para um novo processo iterativo de Lanczos. Assim, esse vetor vai gradativamente convergindo para o estado fundamental do sistema. A maior vantagem desse algoritmo é uma menor perda de ortogonalidade uma vez que são realizados vários reinícios sucessivos do algoritmo. Existe outra abordagem equivalente e baseada no ERL que será abordada neste trabalho, o algoritmo *Modified explicitly restarted Lanczos* (MERL) [44].



Apesar da eficiência na obtenção da energia do estado fundamental, os algoritmos apresentados falham na convergência do estado fundamental quando o sistema está em um regime de forte acoplamento. No próximo capítulo será abordado os problemas de convergência e como contorná-los.

---

**Entradas:**  $w$  = Vetor unitário aleatório .  
 $H$  = Hamiltoniano na forma matricial.  
 $m$  = Dimensão da matriz truncada.  
 $X$  = Critério de erro.

---

```

1:  $v(0:n-1) = 0$ 
2: Enquanto ( $Erro > X$ )
3:    $v(0:n-1) = 0$ 
4:   Para ( $j = 0:m-1$ )
5:     Se ( $j \neq 0$ )
6:       Para ( $i = 0:n-1$ )
7:          $t = w_i; w_i = v_i/b_j; v_i = -b_j t$ 
8:       Fim - Para
9:     Fim - Se
10:     $v = v + H \cdot w$ 
11:     $a_j = w^* v; v = v - a_j w; b_j = \|v\|_2$ 
12:  Fim - Para
13:   $Diag(a, b, j|E_0, V_0)$ 
14:   $Erro = |E_0 - E|$ 
15:   $E = E_0$ 
16:  Realizar Algoritmo 4 ( $w, a, b, H, V_0 | r$ )
17:   $w = r$ 
18: Fim - Enquanto
19: Fim

```

---

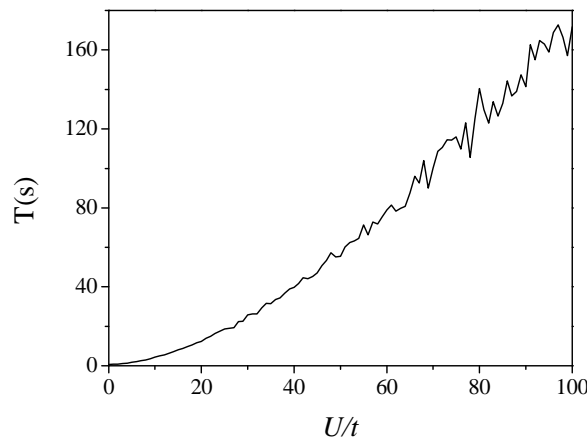
**Algoritmo 5:** Pseudocódigo do algoritmo ERL.

## Capítulo 3 – Nova abordagem para o método de Lanczos

### 3.1 Análise de convergência e eficiência dos algoritmos

Foi feita uma análise do tempo de processamento para diferentes valores de  $U/t$  de um sistema unidimensional, meio cheio e com 9 sítios, usando a dimensão da matriz truncada do algoritmo ERL ( $m$ ) igual a 2, ou seja, foram criados primeiramente apenas 2 vetores do método e a partir deles foi obtido o estado fundamental. Essa abordagem é comumente utilizada devido a sua simplicidade [26,38], entretanto não apresenta uma convergência satisfatória para todos os sistemas a serem estudados.

A análise constatou que o tempo de convergência ( $T(s)$ ) cresce conforme se aumenta o valor de  $U/t$  (Figura 6). Esse aumento é devido a desproporcionalidade entre os parâmetros  $U$  e  $t$  do método. Essas diferenças são notórias com valores de  $U/t$  grandes, nesses casos a matriz  $H$  apresenta valores muito maiores na diagonal que em outras posições da matriz. A falta de suavidade na curva pode ser explicada pelas diferenças numéricas do vetor inicial que afetam a convergência.

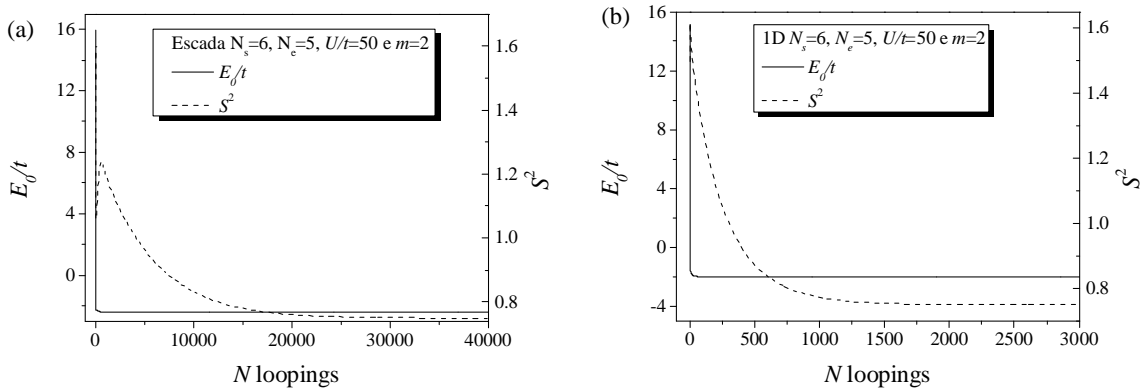


**Figura 6:**  $T \times U/t$  de um sistema unidimensional com 9 sítios meio cheio.

Alguns testes foram feitos na tentativa de detectar mais precisamente as razões para esse comportamento. Esses testes mostraram problemas de convergência no método de Lanczos. Para sistemas simples como o unidimensional o método se comporta como o esperado, mas quando o método é aplicado a sistemas mais complexos com  $U/t$  muito grande ou com maior número de vizinhos por sítio, ocorrem

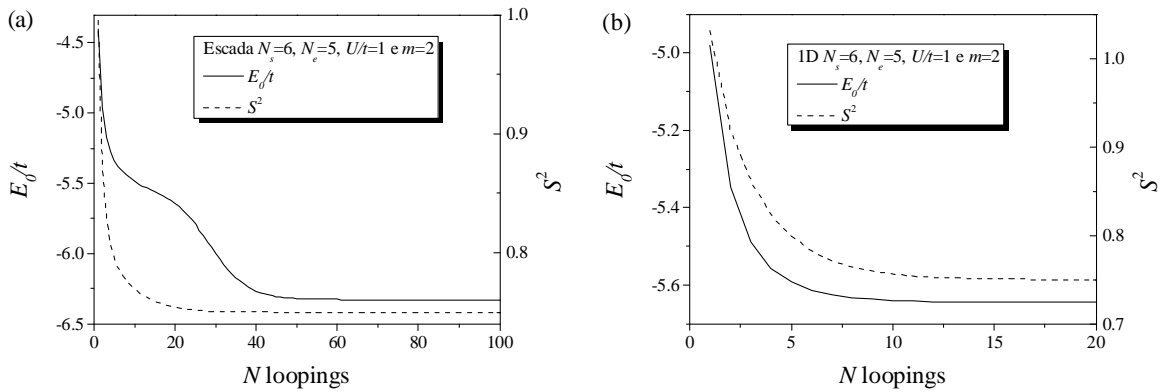
erros na convergência da energia e erros ainda mais graves na convergência do estado fundamental.

Foram feitos gráficos da energia e  $S^2$  do estado fundamental em função do número de *loopings* em uma rede unidimensional e de uma rede quase-unidimensional tipo escada com  $N_s=6$ ,  $N_e=5$  e  $U/t=50$ . No sistema escada (Figura 7 (a)) a convergência da energia ocorre após aproximadamente 1400 iterações, enquanto que o valor de  $S^2$  converge após 35000 iterações, já o sistema unidimensional (Figura 7 (b)) a convergência ocorre mais rapidamente, a energia converge após aproximadamente 350 iterações, e o valor de  $S^2$  converge após 1700 iterações.



**Figura 7:** Energia do estado fundamental versus número de *loopings* com  $N_s=6$ ,  $N_e=5$  e  $U/t=50$ .

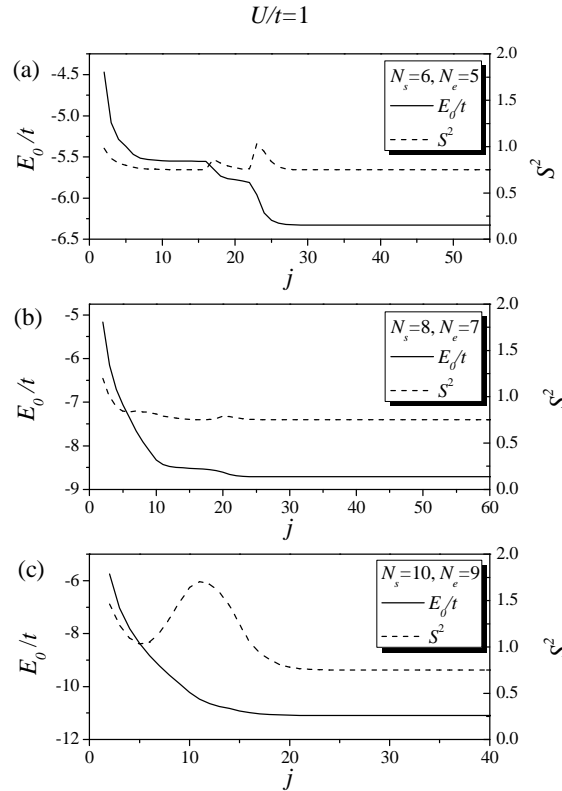
Problemas que utilizam o método de Lanczos para obter a energia do estado fundamental em sistemas com  $U$  da ordem de  $t$  não precisam de uma grande preocupação. Nos gráficos da Figura 8 é possível notar que com poucas interações já é possível obter a convergência simultânea entre a energia e o  $S^2$  do estado fundamental. Num sistema tipo escada a convergência se dá após 60 iterações (Figura 8 (a)). O sistema unidimensional (Figura 8 (b)) atinge a convergência após 15 iterações.



**Figura 8:** Energia do estado fundamental versus número de *loopings* com  $N_s=6$ ,  $N_e=5$  e  $U/t=1$ .

Em ambos os casos,  $U=1$  e  $50$ , foi possível observar que a complexidade da rede a ser estudada interfere na convergência do algoritmo, ou seja, o número de vizinhos entre os sítios aumenta a quantidade de elementos não nulos do hamiltoniano aumentando o número de operações do algoritmo, gerando uma maior perda de ortogonalidade.

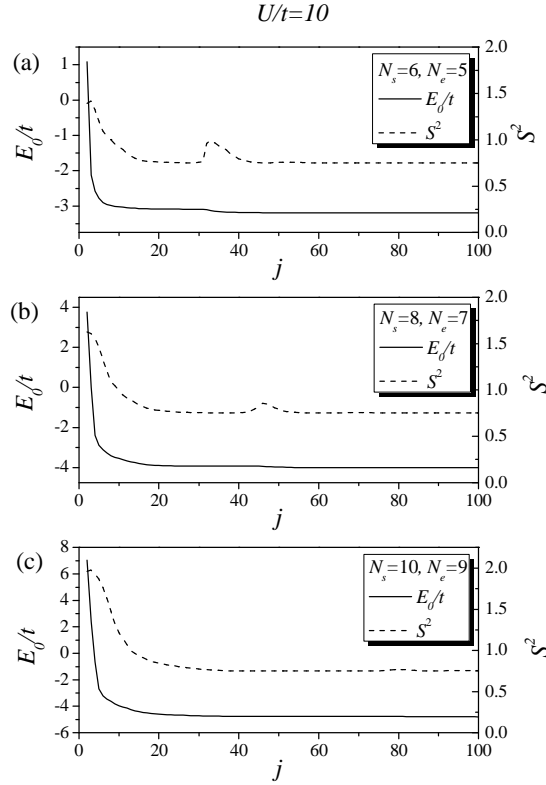
Assim, o algoritmo ERL com  $m=2$ , comumente utilizado no estudo do estado fundamental, não apresenta resultados satisfatórios. Outra abordagem que foi analisada é a descrita no Algoritmo 3, apresentando resultados similares ao ERL com  $m=2$ . Na Figura 9, foi feita a análise da energia do estado fundamental e  $S^2$  em função do número de vetores  $j$  criados, inicialmente com  $U/t=1$ . O sistema utilizado foi uma rede quase-unidimensional tipo escada, onde foi escolhido o maior sub-espço de Hilbert,  $S_z=0$  ou  $0.5$ , dos sistemas com  $N_s=6, 8$  e  $10$ , e  $N_e=5, 7$  e  $9$  respectivamente.



**Figura 9:** Energia do estado fundamental (linha sólida) e  $S^2$  (linha tracejada) em função de  $j$  para uma rede escada.

A Figura 9  $U/t=1$  apresentou convergência simultânea entre a energia do estado fundamental e o  $S^2$  do sistema. Uma análise realizada, sob as mesmas condições, em sistemas com  $U/t=10$  apresentam o mesmo comportamento com o aumento do ponto  $j$  no qual se alcança a convergência, como mostra a Figura 10. Isso se deve ao aumento

da desproporcionalidade entre  $U$  e  $t$ . Esse comportamento também é levemente observado com o crescimento do número de sítios do sistema, o que é esperado, devido ao aumento na dimensão da matriz hamiltoniana.



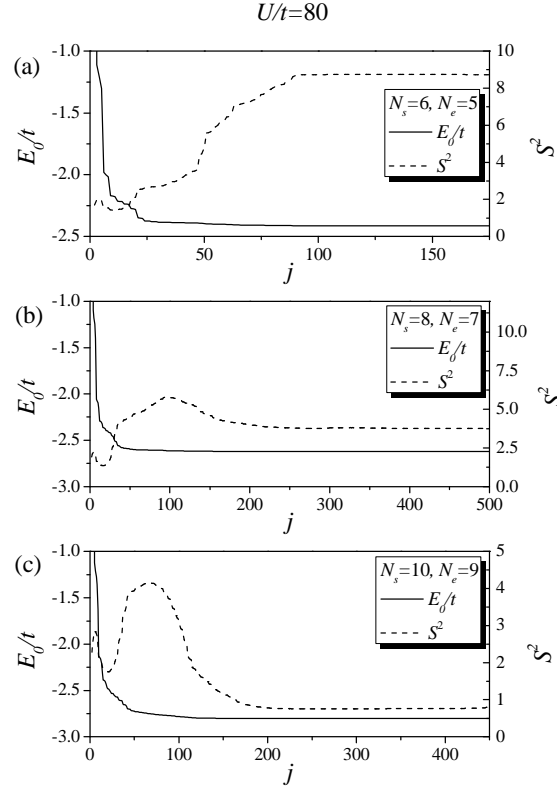
**Figura 10:** Energia do estado fundamental (linha sólida) e  $S^2$  (linha tracejada) em função de  $j$  para uma rede escada.

Os valores de interação escolhidos até este ponto nas análises de convergência do Algoritmo 3 foram  $U/t=1$  e 10. Essa escolha tem como objetivo abordar os sistemas nos regimes de acoplamento forte e fraco. Um sistema com  $U/t=80$  foi estrategicamente analisado por ser um ponto após a transição de estado quântico em alguns sistemas, como observável no valor de  $S^2$  da Figura 11. Essa análise mostrou uma grave diferença entre o ponto de convergência da energia e  $S^2$  do estado fundamental dos sistemas.

Foi feita uma análise dos sistemas com  $U/t=80$ , onde o critério de parada escolhido foi o erro entre das energias sucessivas menor ou igual a  $10^{-4}$ , ou seja, erro na quarta casa decimal, que gerou respostas erradas para o valor de  $S^2$ , como mostra a Tabela 3. O critério escolhido é uma boa margem de erro para a maioria dos estudos que envolvam a energia do estado fundamental.

O problema de convergência de  $S^2$  é um sinal da perda de ortogonalidade dos autovetores do método de Lanczos, já abordado nesse trabalho. Essa conjectura pode

levar a graves erros quando se utiliza o método de Lanczos no estudo de transições de estado do modelo de Hubbard, como propriedades obtidas a partir de operadores quânticos como a função de correlação e o spin total.



**Figura 11:** Energia do estado fundamental (linha sólida) e  $S^2$  (linha tracejada) em função de  $j$  para uma rede escada.

Os algoritmos usuais utilizam convergência da energia do estado fundamental como critério de parada do método de Lanczos. Essa escolha se deve a comodidade de se encontrar esse autovalor, uma vez que ele é obtido após a diagonalização. Outra problemática reside na dificuldade de se analisar a convergência de um autoestado, visto que esse vetor pode ter grandes dimensões, onde a análise individual das componentes desse vetor se torna inviável.

Rede	$E_0/t$	$(S/\hbar)^2$
$N_s=6, N_e=5$	-2.4009	6.1815
$N_s=8, N_e=7$	-2.6029	4.7697
$N_s=10, N_e=9$	-2.7975	1.6046

**Tabela 3:** Resultado obtidos pelo Algoritmo 3 de uma rede escada com  $U/t=80$  com critério de parada de  $10^{-4}$ .

Neste trabalho é apresentado um novo critério de parada aplicável a todas as diferentes abordagens do método de Lanczos. Esse critério se baseia no cálculo do  $S^2$ , funcionando como uma sonda que retira informações quânticas dos autoestados do sistema. Outros operadores, como a função de correlação de spin-spin, também realizam essa análise diretamente a partir do autoestado, entretanto seu valor não pode ser previamente avaliado, como é possível ser feito com o valor de  $S^2$ .

Não é possível afirmar antecipadamente qual o resultado de  $S^2$  de certo sistema, entretanto, devido ao caráter quantizado desse operador, é possível afirmar quais os valores acessíveis ao sistema, como mostrado na Tabela 4. Essa característica torna o operador  $S^2$  uma excelente ferramenta para avaliar a convergência do estado fundamental.

Spin Inteiro		Spin Semi-Inteiro	
$S$	$S^2$	$S$	$S^2$
0	0	0.5	0.75
1	2	1.5	3.75
2	6	2.5	8.75
$S$		$S(S+1)$	

**Tabela 4:** Representação dos possíveis estados de um sistema de 2 sítios.

Para realizar uma análise comparativa foram feitos cálculos do sistemas com  $U/t = 80$  (Figura 11). Inicialmente os resultados da Tabela 3 foram recalculados restringindo ainda mais a margem de erro, definida  $Erro \leq 10^{-6}$ . Os resultados tiveram uma melhora considerável em alguns sistemas mas ainda demonstra instabilidades que gera inseguranças quanto ao resultado obtido, como mostra o caso  $N_s = 8$  da Tabela 5.

Rede	$E_0/t$	$(S/\hbar)^2$	$m$	T(s)
$N_s=6, N_e=5$	-2.414000	8.732670	97	1.3728
$N_s=8, N_e=7$	-2.613998	5.727922	105	1.7004
$N_s=10, N_e=9$	-2.802102	0.756023	223	41.184

**Tabela 5:** Resultados obtidos pelo Algoritmo 3 de uma rede escada com  $U/t=80$  com critério de parada de  $10^{-6}$ .

Com inclusão do spin total como critério de parada no Algoritmo 3 foi possível obter resultados melhores que os obtidos na Tabela 5. A melhora dos resultados teve um custo em tempo de processamento, sendo cerca de 82 vezes mais lento que o algoritmo convencional no caso  $N_s = 8$ . Esse resultado está apresentado na Tabela 6, foi definido um critério de parada misto  $Erro \leq 10^{-5}$  e  $SErro \leq 10^{-5}$ , onde  $Serro$  é a diferença entre

dois valores de  $S^2$  sucessivos do método. Erros menores que os estabelecidos não chegavam à convergência.

Rede	$E_0/t$	$(S/\hbar)^2$	$m$	T(s)
$N_s=6, N_e=5$	-2.41420	8.73266	111	1.6848
$N_s=8, N_e=7$	-2.62299	3.76676	690	142.52
$N_s=10, N_e=9$	-2.80210	0.75488	269	397.90

**Tabela 6:** Resultados obtidos pelo Algoritmo 3 de uma rede escada com  $U/t=80$  com critério de parada misto  $10^{-5}$ .

Com base nesses resultados foram desenvolvidas algumas abordagens dos algoritmos estudados que incluem  $S^2$  como um critério de parada auxiliar no programa. A primeira abordagem é baseada no algoritmo ERL, como apresentado no Algoritmo 6. Nele o erro entre dois valores de  $S^2$  sucessivos é utilizado como critério de parada.

---

**Entradas:**  $w$  = Vetor unitário aleatório  
 $H$  = Hamiltoniano na forma matricial  
 $m$  = Dimensão da matriz truncada.  
 $X$  e  $Y$  = Critérios de erro.

---

```

1:  $v(0:n-1) = 0$ 
2: Enquanto ( $Erro > X$  e  $SErro > Y$ )
3:    $v(0:n-1) = 0$ 
4:   Para ( $j = 0:m-1$ )
5:     Se ( $j \neq 0$ )
6:       Para ( $i = 0:n-1$ )
7:          $t = w_i; w_i = v_i/b_j; v_i = -b_j t$ 
8:       Fim - Para
9:     Fim - Se
10:     $v = v + H \cdot w$ 
11:     $a_j = w^* v; v = v - a_j w; b_j = \|v\|_2$ 
11:  Fim - Para
12:   $Diag(a, b, j|E_0, V_0)$ 
13:   $Erro = |E_0 - E|$ 
14:   $E = E_0$ 
15:  Realizar Algoritmo 4 ( $w, a, b, H, V_0 | r$ )
16:   $w = r$ 
17:  Se ( $Erro \leq X$ )
18:     $ValorS^2(w, H|S_0^2)$ 
19:     $SErro = |S_0^2 - S^2|$ 
20:     $S^2 = S_0^2$ 
21:  Fim - Se
22: Fim - Enquanto
23: Fim

```

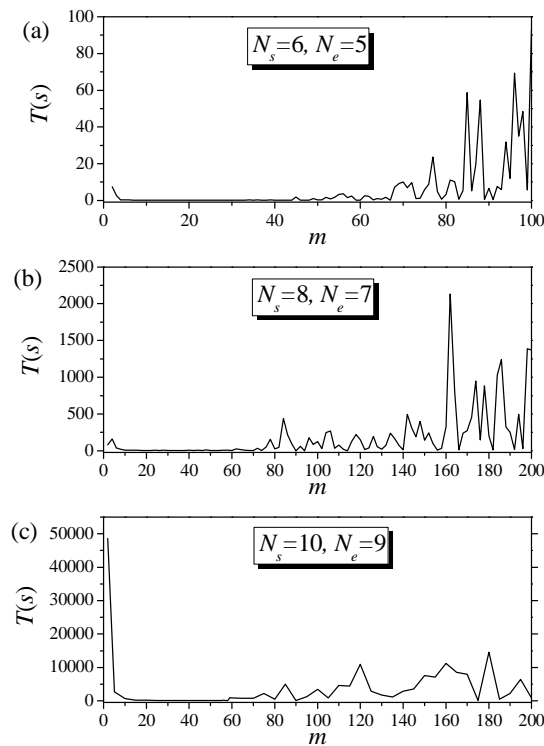
---

**Algoritmo 6:** Pseudocódigo baseado no algoritmo ERL



O algoritmo ERL requereu a introdução de um valor de truncamento  $m$ , fornecido de modo arbitrário. Assim, foi realizada uma análise de tempo de processamento para o sistema atingir a convergência em função de  $m$ , para os sistemas com  $U/t = 80$  estudados anteriormente.

Os resultados mostraram uma rápida diminuição no tempo de processamento para sistemas com  $m$  maiores que 2. Isso se deve a forte perda de ortogonalidade no método  $2 \times 2$ , como visto anteriormente. Os algoritmos com  $m$  muito grande, aproximadamente maiores que 50, passam a ter um comportamento instável, sendo, em vários casos, mais demorados. Isso se deve ao fato de que em algoritmos com  $m$  muito grande a perda de ortogonalidade é maior. Os resultados estão apresentados na Figura 12.



**Figura 12:** Tempo de processamento em função da dimensão da matriz de Lanczos  $m$  de uma rede escada com  $U/t=80$ .

Assim foi estipulado um teto para a matriz truncada, o valor escolhido foi  $m = 4N_s$ . Além dessa escolha foi aplicada uma modificação do algoritmo ERL conhecida como algoritmo MERL [44]. O Algoritmo 7 apresenta o procedimento implementado.

---



---

<b>Entradas:</b> $w$ = Vetor unitário aleatório
$H$ = Hamiltoniano na forma matricial

---

1: $v(0:n-1) = 0$
2: $m = 4N_s$
3: <b>Enquanto</b> ( $N > 2$ )
4: <b>Realizar Algoritmo 6</b> ( $m$ )
5: $N = N - 4$
6: <b>Fim - Enquanto</b>
7: <b>Fim</b>

---

**Algoritmo 7:** Pseudocódigo baseado no algoritmo MERL

O resultado obtido a partir do Algoritmo 7 teve uma melhor performance, obtendo um resultado de  $S^2$  com erro no último dígito da variável computacional. Além disso houve uma diminuição considerável no tempo de processamento, os resultados estão apresentados na Tabela 7.

Rede	$E_0/t$	$(S/\hbar)^2$	T(s)
$N_s=6, N_e=5$	-2.41421	8.75000	0.093
$N_s=8, N_e=7$	-2.62297	3.75000	7.113
$N_s=10, N_e=9$	-2.80216	0.75000	221.33

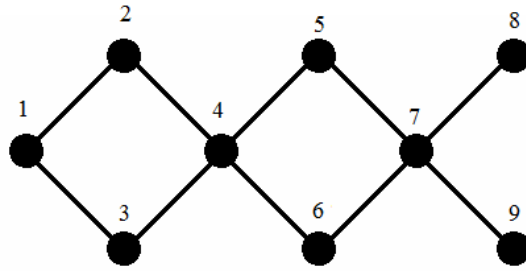
**Tabela 7:** Resultados obtidos pelo Algoritmo 7 de uma rede escada com  $U/t = 80$  com critério de parada misto  $10^{-6}$ .

Esses resultados foram publicados e podem ser encontrados na referência [45].

### 3.2 Polímero $AB_2$

Foi aplicado o método de Lanczos a um *cluster* de um polímero tipo  $AB_2$ . A motivação para o estudo desse tipo de estrutura vem da existência de propriedades magnéticas em polímeros [46, 47]. Existem também artigos contendo esses tipos de estruturas na literatura [48-50], além de trabalhos teóricos utilizando diversos modelos e diferentes técnicas para o estudo de polímeros  $AB_2$  [49-55].

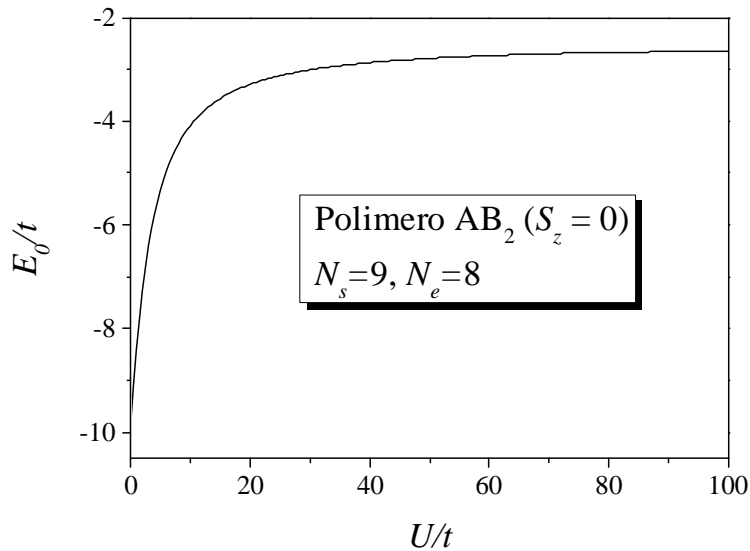
O diagrama do *cluster* utilizado está exemplificado na Figura 13. A sub-rede A é composta pelos sítios 1, 4 e 7, a sub-rede B pelos sítios 2, 3, 5, 6, 8, e 9.



**Figura 13:** Diagrama que demonstra os índices de cada sítio em um *cluster* de polímero tipo  $AB_2$ .

Foram feitos cálculos da energia, da derivada da energia e do valor de  $S$  total em função de  $U/t$  do *cluster* citado. O fato do estudo estar sendo feito em *cluster* impede que as transições aqui encontradas sejam consideradas transições de fase quântica, sendo consideradas apenas transições de estado quântico. Estudos posteriores serão feitos em sistemas maiores para tentar desenvolver um método que extrapole os resultados para o limite termodinâmico. Em sistemas com 6 sítios não foi obtido nenhuma transição de estado. No sistema com 9 sítios foram obtidas transições de estado quântico quando o número de elétrons é 7 ou 8.

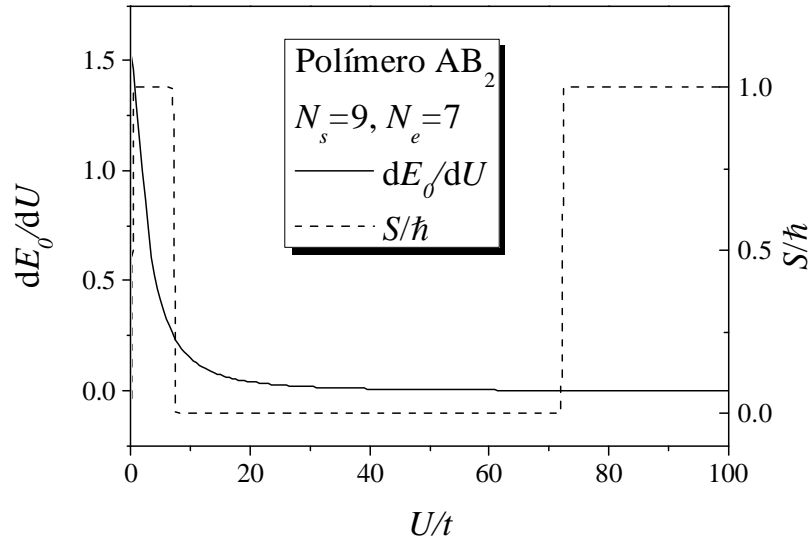
O sistema com 8 elétrons apresentou 3 transições de estado quântico. Não foi possível detectar as transições de estado a partir da energia (Figura 14) nem da derivada dessa energia (Figura 15).



**Figura 14:**  $E_0/t$  x  $U/t$  de um polímero  $AB_2$  com 9 sítios e 8 elétrons.

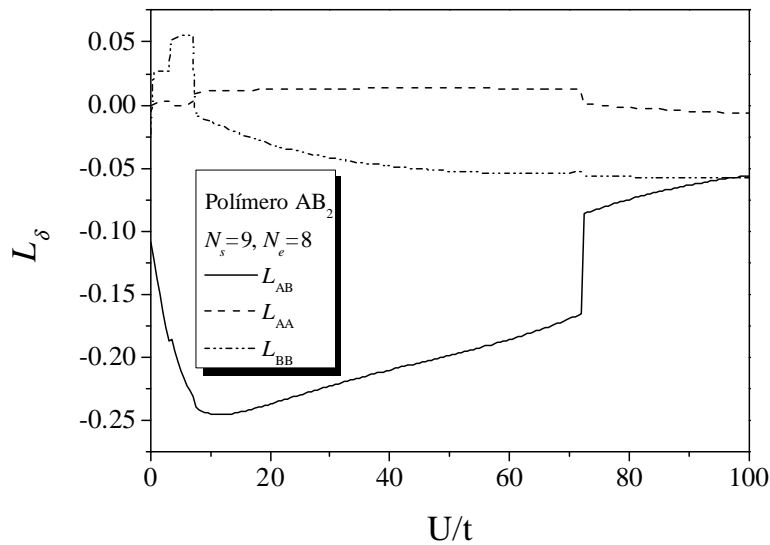
A observação das transições foi possível a partir do comportamento do  $S/\hbar$  (Figura 15). A primeira transição ocorre em  $U/t > 0$ , sendo que em  $U/t = 0$  o estado se

encontra desordenado. A importância desse cálculo está no fato da informação ser obtida do estado fundamental e não da sua energia.



**Figura 15:**  $dE_0/dU$  e  $S/\hbar \times U/t$  de um polímero  $AB_2$  com 9 sítios e 8 elétrons.

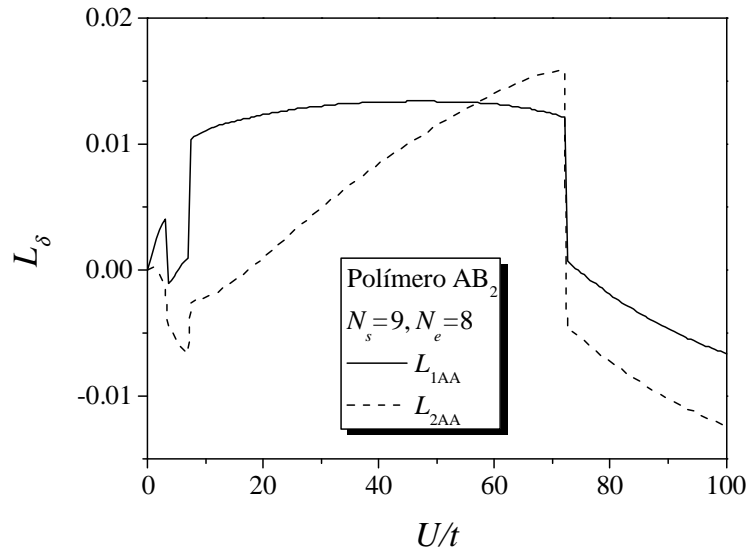
Do gráfico da função de correlação (Figura 16) é possível observar as 3 transições encontradas na Figura 15 e uma outra mudança de correlação que não altera o spin total do sistema. Também foi encontrado uma aparente incoerência entre os valores de  $L_{AA}$ ,  $L_{BB}$  e  $L_{AB}$  com relação ao spin total para valores de  $U/t \geq 72.5$ . Todas as correlações tiveram valores negativos, o que indicaria um estado paramagnético, no entanto o valor de spin total foi 1.



**Figura 16:**  $L_\delta \times U/t$  de um polímero  $AB_2$  com 9 sítios e 8 elétrons.

Para analisar de forma mais precisa as configurações do sistema foi feita uma investigação da rede B subdividindo-a em duas, a rede "b" composta pelos 3 sítios superiores e a rede "c" composta pelos 3 sítios inferiores. Com isso foram calculados vários tipos de correlação.

Os gráficos das funções correlação spin-spin calculados foram  $L_{1AA}$  e  $L_{2AA}$  que são, respectivamente, as correlações entre primeiros e segundos vizinhos da sub-rede A (Figura 17). De forma similar foram obtidos também  $L_{1bb}$  e  $L_{2bb}$ , que apresentaram as mesmas características de  $L_{1cc}$  e  $L_{2cc}$ , e por último a correlação entre as rede "b" e "c",  $L_{bc}$  (Figura 18).



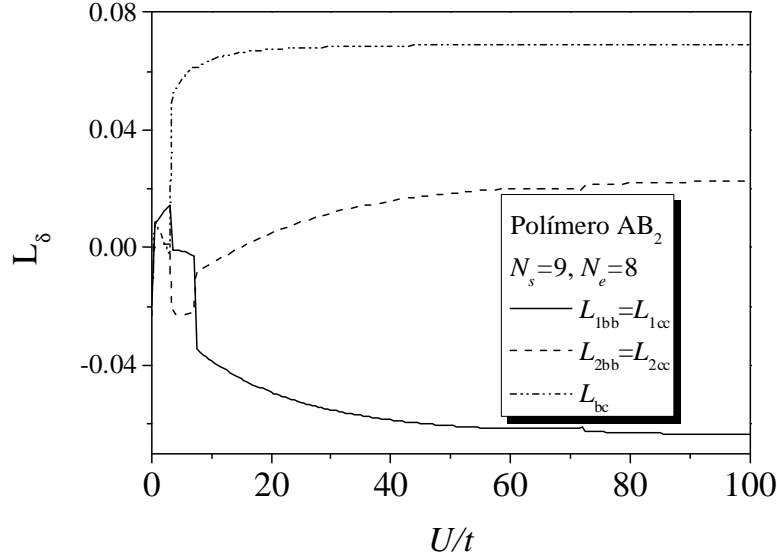
**Figura 17:**  $L_\delta \times U/t$  de um polímero  $AB_2$  com 9 sítios e 8 elétrons.

Para valores de  $0 < U/t \leq 7$  o sistema apresenta  $S = 1$ , na região de  $U/t \leq 3$  o sistema tem  $L_{1AA} > 0$  e  $L_{2AA} < 0$  que configura um estado (AF), enquanto que  $L_{1bb} > 0$  e  $L_{2bb} \approx 0$  com  $L_{bc} > 0$  que pode gerar um spin líquido, sendo possível observar essa afirmação na Figura 15.

No intervalo  $3,5 \leq U/t \leq 7$  a sub-rede A apresenta correlação (P), enquanto que a sub-rede B os valores são  $L_{1bb} \approx 0$  e  $L_{2bb} > 0$  sendo  $L_{bc} > 0$ . Nesse caso também temos um estado que apresenta spin líquido.

Essas estranhezas, de difícil interpretação, são o resultado da itinerância eletrônica. Neste caso existe uma sobreposição de estados base cujo buraco transita

entre a rede A e a rede B. Esse pode ser um efeito de finitude do sistema. Sendo assim, esse estado pode ou não persistir com aumento do tamanho do sistema.



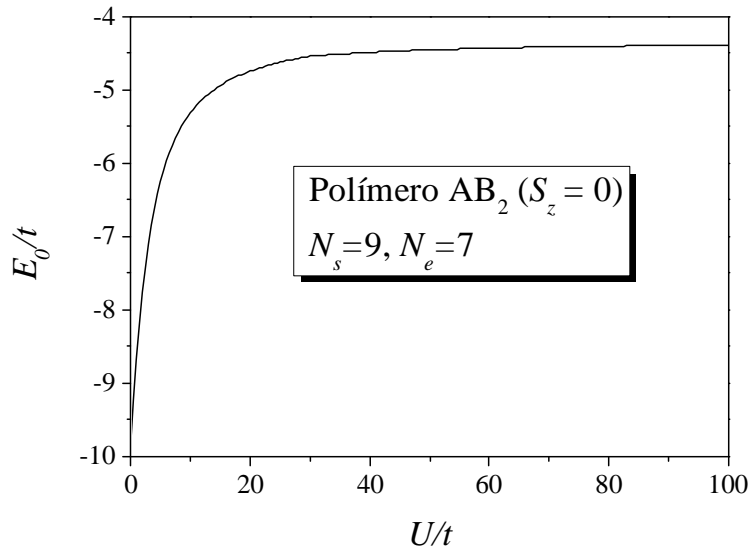
**Figura 18:**  $L_\delta$  x  $U/t$  de um polímero  $AB_2$  com 9 sítios e 8 elétrons.

Para valores de  $7.5 \leq U/t \leq 72$  o sistema apresenta  $S = 0$ , na região de  $U/t \geq 17$  o sistema tem  $L_{1AA} > 0$  e  $L_{2AA} < 0$  que configura um estado AF enquanto que  $L_{1bb} > 0$  e  $L_{2bb} \approx 0$  com  $L_{bc} > 0$ , o fato  $L_{2bb} \approx 0$  é um indicativo de que para os estados dessa região há um buraco predominante na rede B.

No intervalo  $17,5 \leq U/t \leq 72$  a sub-rede A apresenta correlação FN, a sub-rede B apresenta uma configuração AF nas sub-redes "b" e "c", e uma correlação ferromagnética entre essas sub-redes, visto que  $L_{1bb} < 0$  e  $L_{2bb} > 0$  e  $L_{bc} > 0$ .

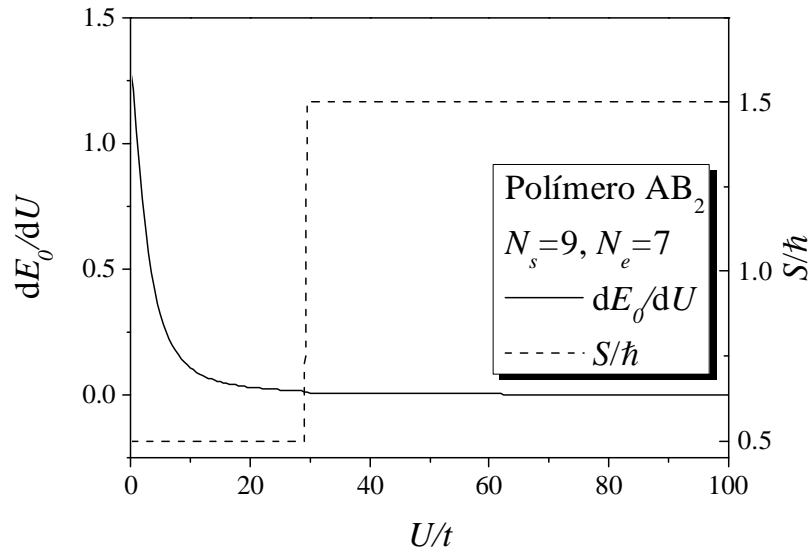
Na última transição o sistema mantém as características da sub-rede B enquanto que a sub-rede A passa de um estado FS para um P. É possível observar que o spin líquido é o resultado de um excedente gerado pelo fato das sub-redes "b" e "c" terem apenas 3 sítios. Esse efeito de finitude também interfere na interpretação destes dados sendo possível que no limite termodinâmico o sistema passe a ter spin líquido zero.

O caso em que o número de sítios é igual a 7 também apresentou transições de estado quântico.



**Figura 19:**  $E_0/t$  x  $U/t$  de um polímero  $AB_2$  com 9 sítios e 7 elétrons.

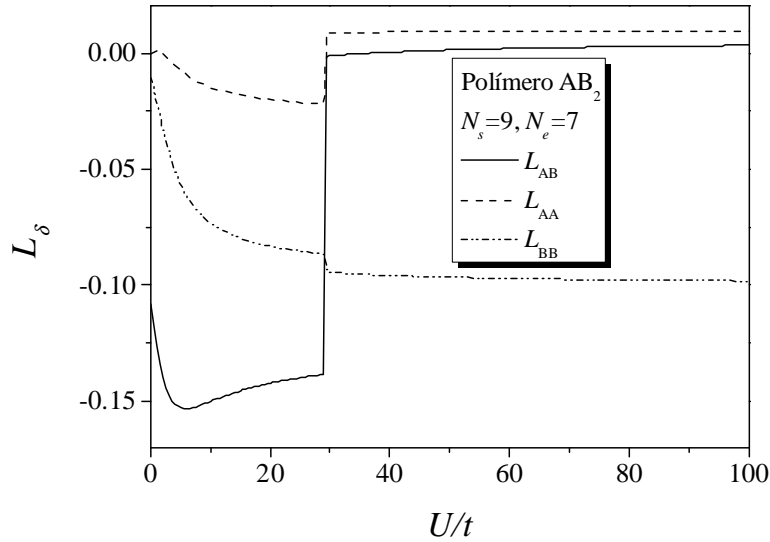
Observando o gráfico da energia do estado fundamental em função de  $U/t$  (Figura 19) não é possível notar qualquer indício de uma transição de estado. O gráfico da derivada da energia em relação a  $U$  (Figura 20) também não apresenta transição aparente, sendo notória a transição no gráfico de  $S/\hbar$ .



**Figura 20:**  $dE_0/dU$  e  $S/\hbar$  x  $U/t$  de um polímero  $AB_2$  com 9 sítios e 7 elétrons.

O valor de spin máximo é  $7/2$ , porém a transição ocorre de um estado de spin mínimo para um estado de spin  $3/2$ . A configuração desse estado foi estudada a partir da função de correlação entre os sítios da sub-rede A ( $L_{AA}$ ), entre os sítios da sub-rede B

( $L_{BB}$ ) e a correlação entre os sítios da sub-rede A com os sítios da sub-rede B ( $L_{AB}$ ) (Figura 21).



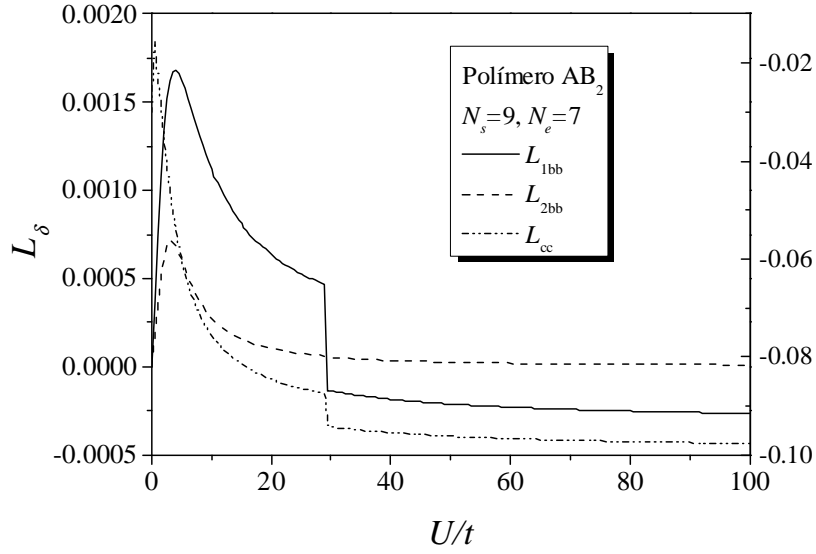
**Figura 21:**  $L_\delta$  x  $U/t$  de um polímero  $AB_2$  com 9 sítios e 7 elétrons.

Antes da transição o sistema apresenta correlação negativa para os três casos citados anteriormente. Após a transição os elétrons da sub-rede A apresentaram correlação positiva, os da sub-rede B apresentaram correlação negativa, enquanto que a correlação entre as sub-redes é praticamente nula.

No intervalo de  $U/t \leq 29$  o sistema aparenta estar em um estado paramagnético, porém, após uma análise das correlações entre  $L_{1bb}$  e  $L_{2bb}$  (Figura 22) similar a feita no caso com 8 elétrons, foi possível notar que existe uma correlação FS entre os elétrons das sub-redes "b" e "c". Os dois resultados combinados apresentam um spin líquido nulo.

No intervalo de  $U/t \geq 29.5$  o valor de  $L_{2bb}$  é zero o que indica que os dois buracos existentes migraram para a sub-rede B, uma em cada ramo da rede. Os elétrons da sub-rede B apresentaram correlações AF, enquanto que a sub-rede A apresenta correlação ferro. O valor de  $L_{bc}$  apresenta uma correlação negativa entre os elétrons da sub-rede "b" com os elétrons da sub-rede "c". O resultado dessa configuração torna o sistema com spin líquido.





**Figura 22:**  $L_\delta$  x  $U/t$  de um polímero  $AB_2$  com 9 sítios e 7 elétrons. As correlações  $L_{1bb}$  e  $L_{2bb}$  tem como referência o eixo esquerdo enquanto que  $L_{cc}$  o eixo da direita.

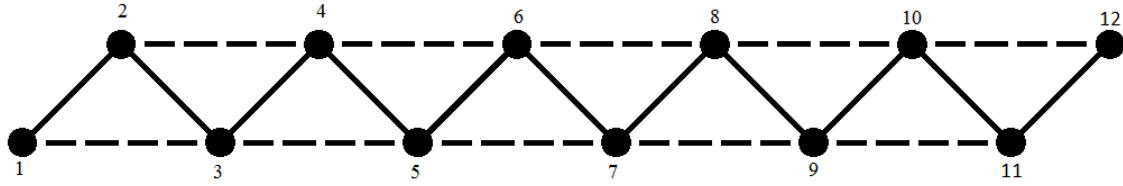
Também foram encontradas transições em sistemas com  $N_e = 10$  e  $11$ , entretanto, esses casos têm as mesmas características dos casos anteriores, visto que a rede obedece a simetria partícula buraco.

### 3.3 Cadeia com *hopping* entre segundos vizinhos

Sistemas unidimensionais convencionais não apresentam nenhum tipo de transição no modelo de Hubbard, no entanto, existem na literatura alguns trabalhos utilizando redes unidimensionais com *hopping* entre segundos vizinhos [35, 36, 56] que serve de motivação para o estudo de transições de fase quântica.

Foi feita uma investigação desse sistema com o *hopping* entre segundo vizinhos ( $t_2$ ) igual a  $-0.5$  e  $-0.707$  do *hopping* entre primeiros vizinhos ( $t$ ), mesmos valores que os utilizados nos trabalhos da literatura [35, 36]. Nesta investigação foram estudados sistemas com número de sítios variando de 3 a 12, em todos os casos em que  $N_e < N_s$ , onde foi observada transições de estado quântico em alguns casos, apresentados abaixo.

O diagrama do *cluster* utilizado está exemplificado na Figura 23. As linhas cheias representam o *hopping* entre primeiros vizinhos, a linha tracejada representa o *hopping* entre segundos vizinhos.

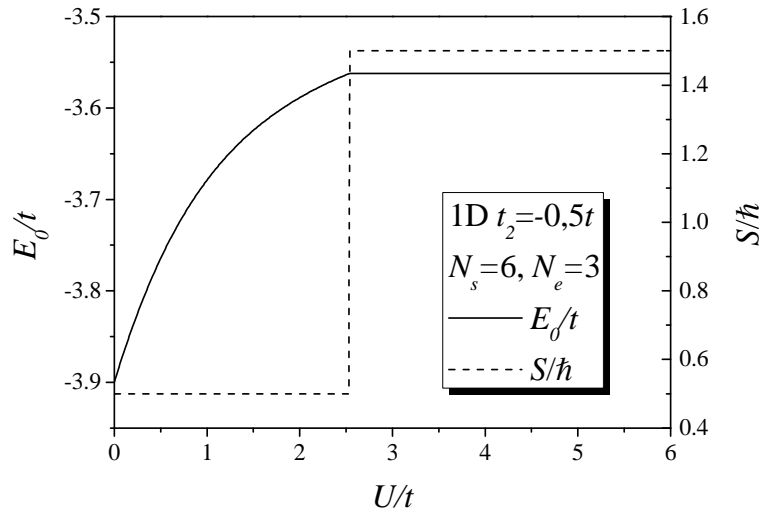


**Figura 23:** Diagrama que demonstra os índices de cada sítio em um *cluster* de rede unidimensional. As linhas cheias representam *hopping* entre primeiros vizinhos, as tracejadas representam o *hopping* entre segundos vizinhos.

Dentre diferentes possibilidades de número de sítios e elétrons, foram estudadas as transições de sistemas onde  $N_e = 0.5N_s$ . Para essa densidade eletrônica existem 4 sistemas, isto é, quatro diferentes números de sítios, cujo estudo é possível com os recursos atuais.

A vantagem de se utilizar a mesma densidade eletrônica, nesse caso,  $n = 0.5$ , é a possibilidade de extrapolação para o limite termodinâmico. Os sistemas estudados foram os que continham  $N_s = 6, 8, 10$  e  $12$  com  $N_e = 3, 4, 5$  e  $6$ , respectivamente.

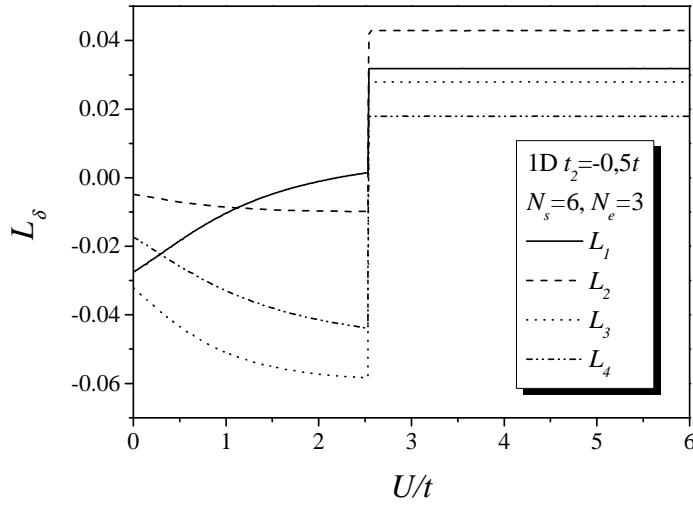
A partir dos resultados obtidos com os 4 sistemas foi feita uma extrapolação utilizando o método dos mínimos quadrados. Devido ao pequeno número de pontos, a extrapolação é limitada, entretanto já foi utilizada com sucesso por Shiba [14] no cálculo de propriedades termodinâmica da rede unidimensional no modelo de Hubbard, onde o número de sítios utilizados foi 2 a 5.



**Figura 24:**  $E_0/t$  e  $S/h \times U/t$  de uma cadeia unidimensional com 6 sítios e 3 elétrons.

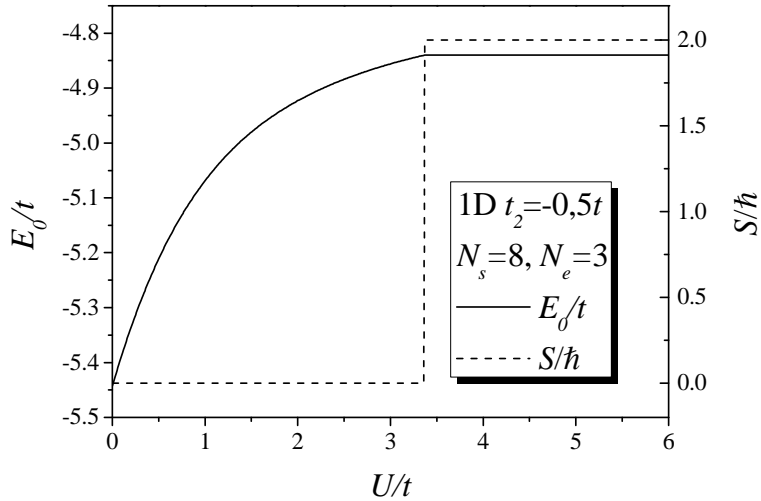
O sistema com  $N_s = 6$  e  $N_e = 3$  apresentou transição como é possível observar na Figura 24 e ocorre em  $U/t = 2.54$ . A partir das funções de correlação spin-spin de primeiros e segundos vizinhos é possível observar que o sistema se encontra em um

estado paramagnético (P) antes do ponto crítico e ferromagnético saturado (FS) após o ponto crítico (Figura 25).



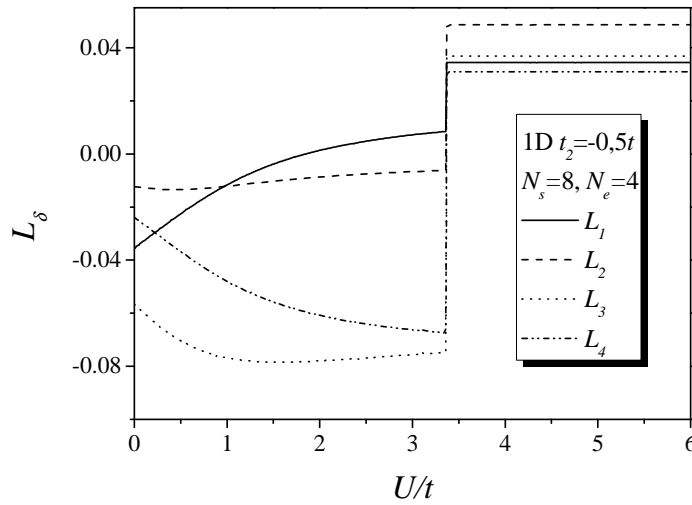
**Figura 25:**  $L_\delta \times U/t$  de uma cadeia unidimensional com 6 sítios e 3 elétrons.

O sistema com  $N_s = 8$  e  $N_e = 4$  também apresentou transição como é possível observar na Figura 26. A transição ocorre em  $U/t = 3.37$ .



**Figura 26:**  $E_0/t$  e  $S/\hbar \times U/t$  de de uma cadeia unidimensional com 8 sítios e 4 elétrons.

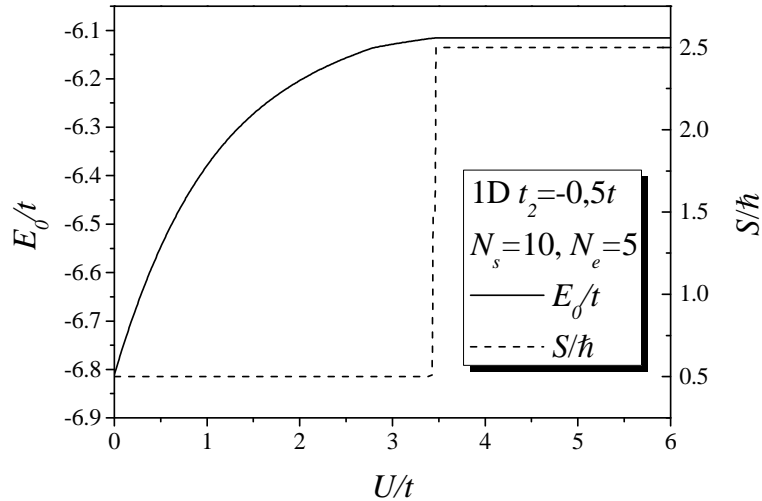
A partir das funções de correlação de primeiros e segundos vizinhos (Figura 27) é possível observar que o sistema se encontra inicialmente em um estado P, e antes da transição FS, o estado passa por uma região de  $L_1 > 0$  e  $L_2 < 0$ .



**Figura 27:**  $L_\delta \times U/t$  de uma cadeia unidimensional com 8 sítios e 4 elétrons.

O cálculo da função de correlação de terceiros e quartos vizinhos mostra valores sempre negativos. Com isso é possível afirmar que o sistema apresenta correlações ferromagnéticas de curto alcance, apresentando spin líquido nulo, o que configura um estado como P.

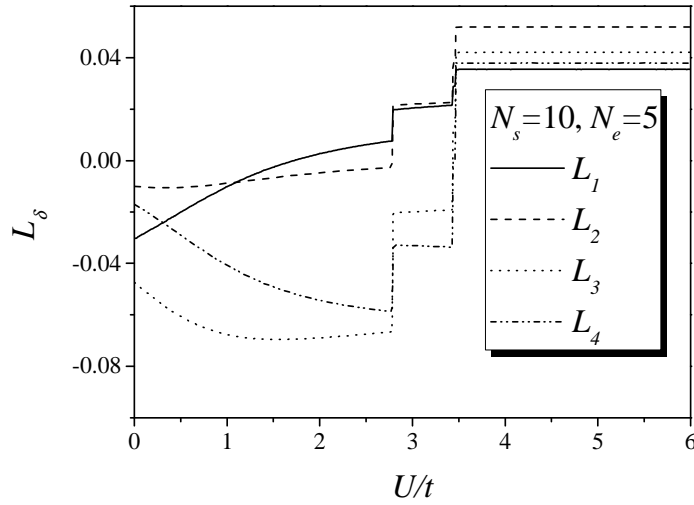
O sistema com  $N_s = 10$  e  $N_e = 5$  apresenta transição em  $U/t = 3.44$ . Na Figura 28 é possível observar essa transição.



**Figura 28:**  $E_0/t$  e  $S/h \times U/t$  de uma cadeia unidimensional com 10 sítios e 5 elétrons.

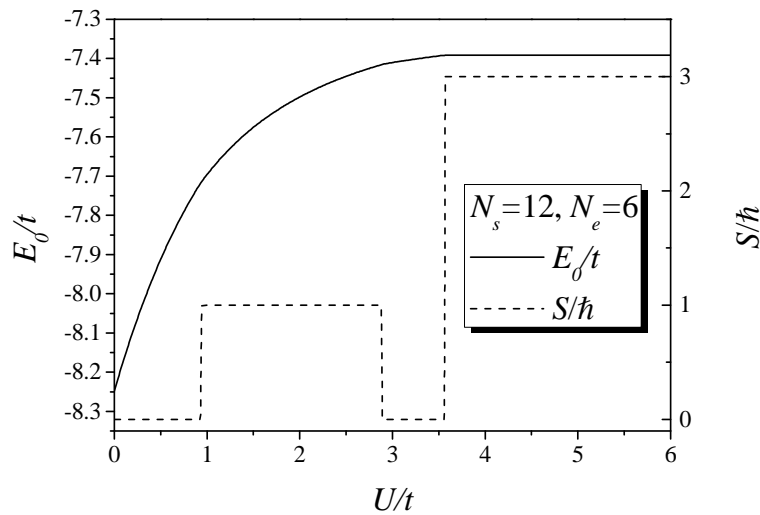
Similarmente ao obtido no caso  $N_s = 8$  e  $N_e = 4$  é possível notar uma correlação ferromagnética de curto alcance (Figura 29). Nesse caso a correlação se estendeu aos segundos vizinhos mantendo o spin total nulo, apresentando um conjunto de pares de

spin com mesma direção seguido de um par com direção contrária, uma espécie de rede antiferromagnética formada por pares de spins.



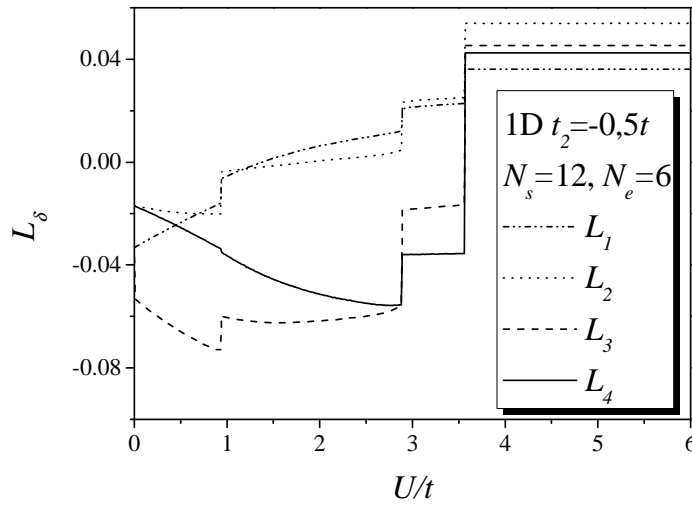
**Figura 29:**  $L_\delta \times U/t$  de uma cadeia unidimensional com 10 sítios e 5 elétrons.

A última configuração  $N_s = 12$  e  $N_e = 5$  apresentou 2 pontos de transição como é possível observar na Figura 30. Entre  $0 < U/t < 1$  o sistema apresentou spin total 0, entre  $0 < U/t < 2.88$  o spin  $S/\hbar = 1$ , voltando ao estado  $S/\hbar = 0$  entre  $2.88 < U/t < 3.57$ . Por fim para  $U/t > 3.57$  o sistema apresenta  $S/\hbar = 3$ .



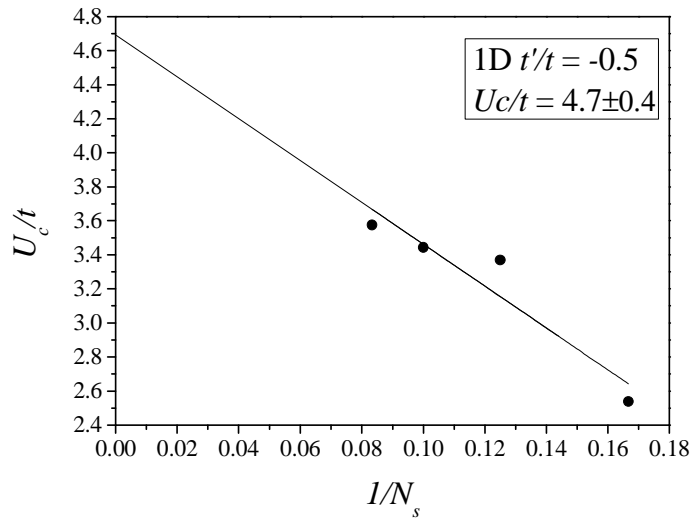
**Figura 30:**  $E_0/t$  e  $S/\hbar \times U/t$  de uma cadeia unidimensional com 12 sítios e 6 elétrons.

A análise das funções de correlação, Figura 31, mostrou que o spin remanescente no intervalo  $1 < U/t < 2.88$  não reflete em um estado ferromagnético, podendo ser um efeito da finitude do sistema.



**Figura 31:**  $L_\delta \times U/t$  de uma cadeia unidimensional com 10 sítios e 5 elétrons.

Entre  $2.88 < U/t < 3.57$  o sistema apresenta resultado similar ao obtido para a rede anterior (Figura 29), sendo uma rede antiferromagnética formada por trios de spins. Para  $U/t < 3.57$  o sistema passa para um estado ferromagnético com  $L_1$  à  $L_2 > 0$  e spin total máximo.

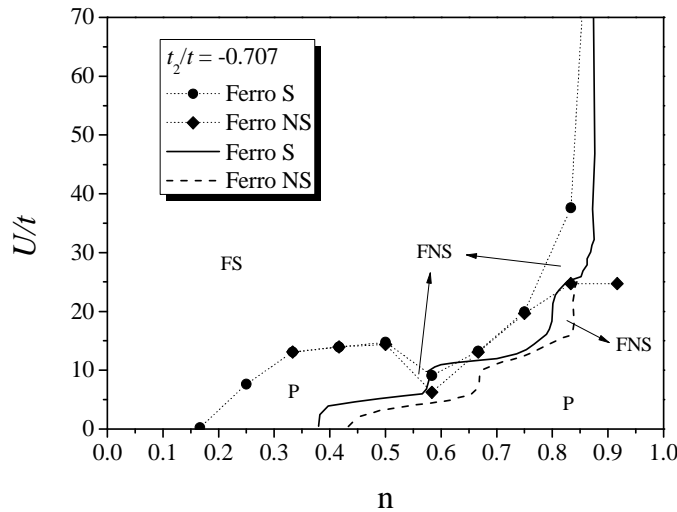


**Figura 32:**  $U/t \times 1/N_s$  dos sistemas com  $N_s = 6$  à  $12$ . A linha representa a extrapolação linear dos pontos.  $U_c/t$  é o ponto do valor crítico de transição de estado para o limite termodinâmico.

Com os valores de  $U/t$  em que ocorrem as transições foi realizado um procedimento de extrapolação desses valores com relação ao número de sítios. A Figura 32 mostra o resultado obtido para uma extrapolação linear dos pontos, o valor crítico obtido foi  $U_c/t = 4.7$ , neste ponto o sistema passa por uma transição de fase quântica, saindo de um estado paramagnético para um estado ferromagnético.

Os resultados obtidos motivaram o estudo comparativo entre o método de Lanczos desenvolvido neste trabalho com os resultados da literatura. Nos trabalhos de Souza *et al.* [35] e Moreira [36] foi obtido um diagrama de transição de estado quântico a partir de uma rede unidimensional aberta, composta de 6 sítios com *hopping* entre segundos vizinhos igual a  $t_2/t = -0.707$ .

Os trabalhos citados utilizam o cálculo da função de correlação spin-spin para caracterizar os estados magnéticos do sistema. Os resultados foram obtidos de forma aproximada, onde os cálculos feitos utilizam um sistema grande canônico com  $N_s = 6$  a uma temperatura de  $T = 0.007t/k_B$  [35, 36], o qual foi considerado como uma aproximação do estado fundamental do sistema. A Figura 33 mostra os resultados, onde a linha cheia representa os pontos de transição entre estados ferromagnéticos saturados e não saturados, e a linha tracejada os pontos de transição entre os estados ferromagnéticos e paramagnéticos.



**Figura 33:**  $U/t \times n$  do sistema unidimensional com *hopping* entre segundos vizinhos, as linhas cheia e tracejada são resultados retirados de [35, 36]. Os ícones bola e losango são os resultados obtidos com o algoritmo desenvolvido neste trabalho.

Com base nesses resultados foi realizado o cálculo do estado fundamental de redes unidimensionais finitas com  $N_s = 12$  e  $N_e = 2$  a 11 e *hopping* entre segundos vizinhos igual a  $t_2/t = -0.707$ . Em todos os casos houve transições de estados quânticos onde o spin total dos sistemas transitou entre o seu valor máximo e mínimo. A Tabela 8 mostra os pontos em que ocorrem as transições de estado e as respectivas mudanças no spin total.

Com base nesses dados foi feita uma comparação entre os resultados obtidos com as referências [35, 36]. Os pontos de transição de estado quântico estão

apresentados na Figura 33 onde os ícones em forma de losango são os pontos em que ocorrem a transição de um estado de spin total mínimo para um estado de spin total maior, os ícones bola representam o ponto de transição em que o sistema atinge um estado de spin total máximo. Esse tipo de diagrama de fase, que utiliza sistemas finitos, já foi abordado na literatura, aplicado a *clusters* de uma rede *fcc* [34, 57].

1D, $t_2/t = -0.0707$ e $N_s = 12$		
$N_e$	$U_c/t$	$S$
2	0.26	$0 \rightarrow 1$
3	7.62	$0.5 \rightarrow 1.5$
4	13.09	$0 \rightarrow 2$
5	13.95	$0.5 \rightarrow 1.5$
6	14.39	$0 \rightarrow 1$
	14.72	$1 \rightarrow 2$
	14.73	$2 \rightarrow 3$
7	6.23	$0.5 \rightarrow 1.5$
	9.08	$1.5 \rightarrow 3.5$
8	13.07	$0 \rightarrow 1$
	13.11	$1 \rightarrow 2$
	13.16	$2 \rightarrow 3$
	13.21	$3 \rightarrow 4$
9	19.68	$0.5 \rightarrow 1.5$
	19.92	$1.5 \rightarrow 4.5$
10	24.71	$0 \rightarrow 1$
	25.26	$1 \rightarrow 2$
	25.70	$2 \rightarrow 3$
	33.05	$3 \rightarrow 4$
	37.60	$4 \rightarrow 5$
11	19.68	$0.5 \rightarrow 1.5$
	45.91	$1.5 \rightarrow 2.5$
	60.07	$2.5 \rightarrow 3.5$
	147.6	$3.5 \rightarrow 4.5$
	174.0	$4.5 \rightarrow 5.5$

**Tabela 8:** Valores de  $U_c/t$  onde ocorrem transições de estado quântico.

### 3.4 Ferromagnetismo do estado fundamental em cluster de redes *fcc*

Os tópicos anteriores abordaram o algoritmo desenvolvido em sistemas unidimensionais ou quase-unidimensionais, entretanto ele pode ser aplicado a qualquer sistema finito, que cujas propriedades mantenham representatividade nas propriedades do material no limite termodinâmico. Um exemplo que foi estudado neste trabalho foi o de clusters de rede *fcc*.

O níquel é um exemplo de material que cuja estrutura atômica é uma rede *fcc* e pertence a classe dos metais de transição *3d*, cuja banda não é totalmente preenchida, apresentam momentos magnéticos que são frações do magneton de Bohr, esse

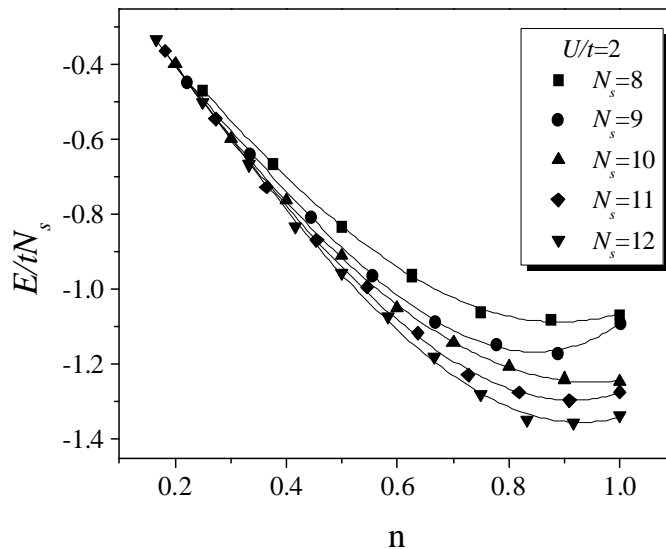


comportamento mostra uma significativa itinerância dos elétrons da banda  $d$ . O níquel apresenta, em seu estado fundamental, momento magnético por átomo por volta de  $0.6\mu_B$ .

Essa configuração estrutural foi estudada por Macêdo e Souza [58] utilizando o método de Monte Carlo quântico, entretanto esse método apresenta problemas para a obtenção de resultados em baixas temperaturas. Assim o método de Lanczos se apresenta como uma ótima ferramenta para a análise desse sistema, uma vez que não apresenta problema de convergência neste regime de temperatura.

O algoritmo desenvolvido nas seções anteriores foi utilizado no estudo de *clusters* de rede *fcc*. O crescimento no número de sítios dos *clusters* obedeceu a simetria da rede *fcc* sob as mesmas regras do trabalho de Macedo *et al* [34,57], onde os sítios são posicionados na vizinhança de um átomo central, maximizando o número de ligações.

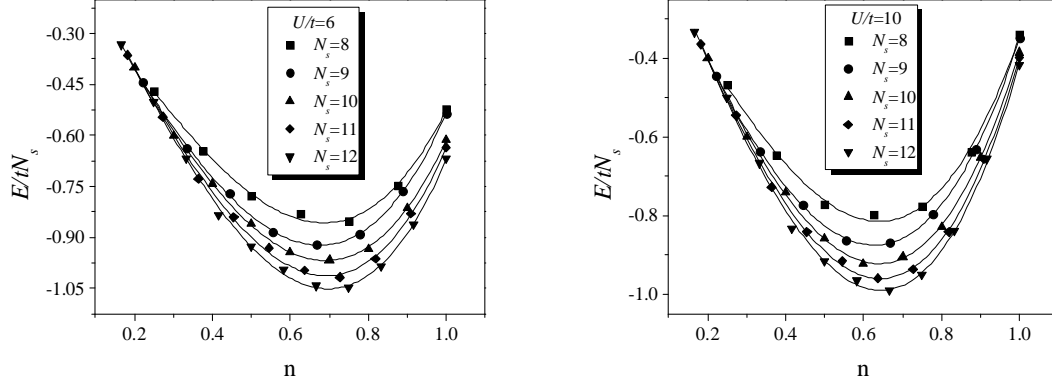
Foi analisada a energia do estado fundamental em função do número de partícula por sítio  $n$ . Os números de sítios dos sistemas estudados variaram de 8 a 12. A Figura 34 apresenta os resultados obtidos num regime de acoplamento fraco,  $U/t = 2$ , onde a energia do estado fundamental apresenta um comportamento decrescente com o aumento da densidade de partículas.



**Figura 34:** Energia do estado fundamental em função da densidade de partícula  $n$  com  $U/t = 2$ .

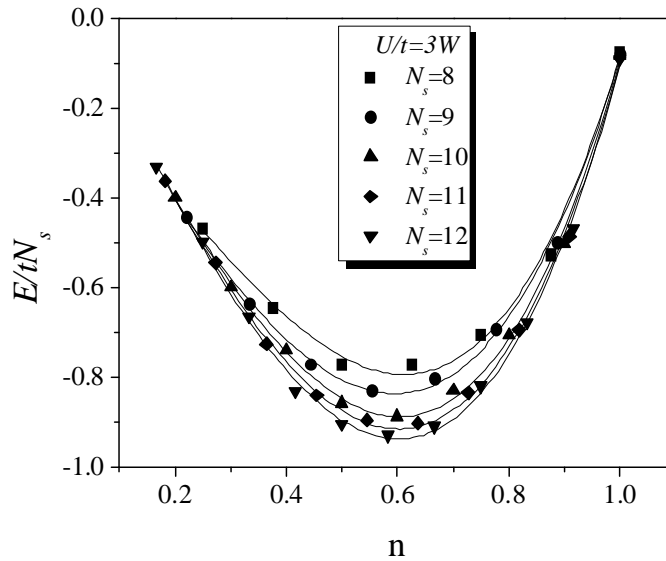
Com o aumento do valor de interação coulombiana os sistemas passam a apresentar um valor mínimo para a energia do estado, como mostra a Figura 35. O ponto do mínimo foi por volta de  $n \sim 0.7$  e  $0.64$  para  $U/t = 6$  e  $10$ , respectivamente.

Uma análise comparativa com os resultados obtidos por Macedo e Souza [58] mostra que os *clusters* apresentam um valor de mínimo compatível com o níquel apenas em regimes de forte acoplamento, o que não ocorre em [58].



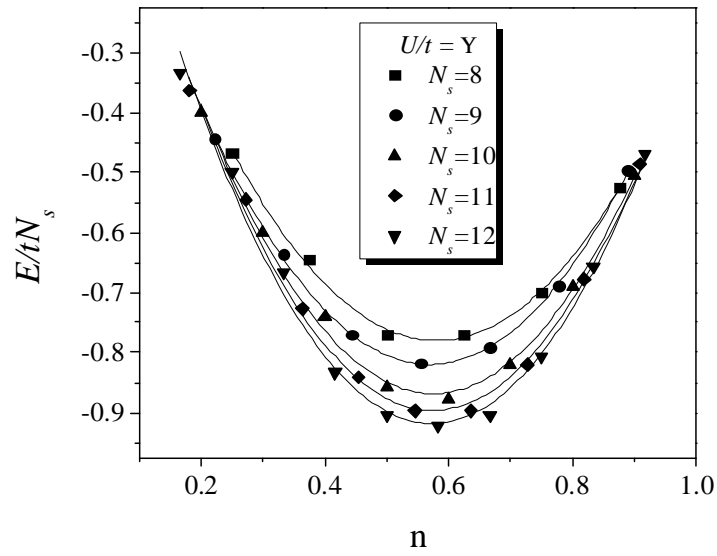
**Figura 35:** Energia do estado fundamental em função da densidade de partícula  $n$  com  $U/t = 6$  e  $10$ .

Neves e Macedo utilizaram a aproximação de campo médio dinâmico (DMFT) para o estudo de redes *fcc* [59]. Foi adotado um parâmetro de interação proporcional a largura de banda de um elétron não interagente  $W$ . Eles obtiveram um mínimo de energia em  $n = 0.6$  com  $U/t = 3W$ , compatível com o níquel. A análise dos *cluster* anteriores, com  $U/t = 3W$ , apresentou resultados compatíveis com [59], com mínimo em  $n = 0.6$ , como mostra a Figura 36. Esses resultados foram compilados para publicação em [60].



**Figura 36:** Energia do estado fundamental em função da densidade de partícula  $n$  com  $U/t = 3W$ .

O último estudo realizado analisou o caso extremo  $U/t = \infty$ , onde a energia do estado fundamental apresentou um mínimo em  $n = 0.57$ , como mostra a Figura 37.



**Figura 37:** Energia do estado fundamental em função da densidade de partícula  $n$  com  $U/t = \infty$ .

## Capítulo 4 – Conclusões

Neste trabalho foi estudado o fenômeno de transições de fase quântica do modelo de Hubbard utilizando o método de Lanczos, que pode ser utilizado como método comparativo [61], incorporado nos cálculos em outros métodos como DMFT ou utilizado como base para métodos de extrapolação, sendo o último caso abordado neste trabalho.

Através das investigações realizadas foi possível observar que o método de Lanczos, da forma que é usualmente implementado, apresenta dificuldades na convergência quando aplicados em sistemas num regime de forte interação coulombiana, fortemente acoplados, ou seja, com valores  $U/t$  muito maiores que 1. Esta dificuldade de convergência afeta a precisão do cálculo do estado fundamental sem afetar significativamente o cálculo da energia do estado fundamental. Assim, propriedades físicas, cujos valores são obtidos a partir do autovetor do estado fundamental, podem apresentar também erros de convergência.

Foram desenvolvidos dois algoritmos que avaliam o spin total ao quadrado. Através desta sonda quântica foi possível retirar informações diretamente do vetor do estado fundamental cujos valores são previamente conhecidos, com isso o  $S^2$  pode ser utilizada de forma eficiente para analisar a confiabilidade do estado fundamental encontrado.

Assim, foi possível concluir que o algoritmo de Lanczos padrão não é um método confiável para o estudo de transições de estado quântico no modelo de Hubbard. No entanto, a abordagem desenvolvida neste trabalho assegura uma boa precisão na obtenção do vetor do estado fundamental. O algoritmo baseado no método ERL fornece resultados precisos e com um tempo de convergência menor que o método de Lanczos padrão. Entretanto, para análises mais minuciosas se faz necessária a utilização do algoritmo baseado no método MERL, uma vez que este apresentou a melhor precisão.

Os algoritmos desenvolvidos foram aplicados a uma rede polimérica tipo  $AB_2$ , a uma rede unidimensional com *hopping* entre segundos vizinhos e a *clusters* de rede *fcc*.

A rede  $AB_2$  apresentou transições de estado quântico para um sistema com  $N_s = 9$  e  $N_e = 7$  e 8. O estudo desse sistema mostrou que as transições observáveis no cálculo do  $S$  total não são suficientes para o entendimento completo do sistema, sendo necessário também o estudo das funções de correlação spin-spin. Foi observado que é

possível haver importantes mudanças estruturais no sistema sem que este mude seu valor de spin total.

Na rede unidimensional com *hopping* entre segundos vizinhos ( $t_2/t = -0.5$ ) foi possível encontrar transições de estado para todos os valores de  $N_e > N_s$ . Dentre esses possíveis valores foi possível estudar quatro configurações em que a densidade eletrônica é igual a 0.5. Os sistemas estudados tinham  $N_s = 6, 8, 10$  e  $12$  com respectivamente  $N_e = 3, 4, 5$  e  $6$ . Foram calculadas a energia, o spin total e as funções de correlação spin-spin de 1 a 4 vizinhos, com relação a variação do valor de  $U/t$ . A partir desses resultados foi realizada uma extrapolação linear dos pontos de transição de estado em cada sistema, onde foi possível se obter o valor crítico  $U_c/t = 4.7$  onde o sistema no limite termodinâmico passa por uma transição de fase quântica.

Além disso foi feita uma análise comparativa entre um diagrama de transição de estado obtido na literatura [35, 36], com uma estimativa calculada a partir de um sistema com  $N_s = 12$ . Os resultados obtidos mostraram um comportamento semelhante, apesar das diferenças significativas entre os pontos de transição. Isso se deve ao fato das limitações na abordagem aproximada utilizada em [35, 36], associada a finitude do sistema utilizado no método de Lanczos.

Foi estudada, também, a energia do estado fundamental em *clusters* de rede *fcc* utilizando o modelo de Hubbard e os algoritmos desenvolvidos para vários regimes de interações coulombiana ( $U/t$ ). Foi observado que para  $U/t = 3W$  a energia do estado fundamental em função da densidade eletrônica apresenta um valor de mínimo  $n \approx 0.6$  para todos os sistemas estudados ( $N_s = 8, 9, 10, 11$  e  $12$ ).

Este resultado reforçam as análises apresentadas em [58] que foram obtidas utilizando o método de Monte Carlo quântico, que apresenta sérias limitações no estudo em regimes de baixa temperatura. Neste regime o sistema apresentou um valor de mínimo da energia do estado fundamental para um valor de  $U/t$  maior que os obtidos pelo método de Monte Carlo quântico.

Quando comparados com as propriedades do Ni, o valor de  $U/t$  que leva a um mínimo de energia em  $n = 0.6$  foi elevado. Isto ressalta a importância do parâmetro de repulsão coulombiana na definição das correlações eletrônicas que conduzem o comportamento ferromagnético as redes *fcc*. Além disso indica a necessidade de um modelo de Hubbard estendido envolvendo parâmetros de interação adicionais, como o proposto por Hirsch [62].

Assim este trabalho tem como perspectivas de estudos futuros a análise do modelo de Hubbard em hamiltonianos estendidos, como a inclusão de interação de troca, modelos estendidos para ligas metálicas e a inclusão de impurezas na rede.

Para isso se faz necessária a implementação em paralelo dos algoritmos abordados. Essa implementação pode ser realizada a partir do padrão de comunicação de dados MPI, para o processamento em paralelo utilizando vários núcleos de uma CPU ou *clusters*. Além disso uma nova possibilidade de processamento é a execução dos algoritmos em GPUs, processadores gráficos, através da linguagem de programação conhecida como CUDA.

## Referências bibliográficas.

- 
- [1] Ronning, F. e Batista, C.. *Strongly correlated electron systems*. J Phys Condens Matter Vol. 23, pp 090201 (2011).
  - [2] Dagotto, E.. *Complexity in strongly correlated electronic systems*. Science Vol. 306, pp 257 (2005).
  - [3] Kaczmarczyk, J., Spalek, J., Schickling, T. e Bunemann, J.. *Superconductivity in the two-dimensional Hubbard model: Gutzwiller wave function solution*. Phy. Rev. B. Vol 88, pp. 115127 (2013).
  - [4] Lieb, E.H. e Wu, F.Y.. *Absence of Mott Transición in an Exact Solution of the Short-Range, One-Band Model in One Dimension*. Phys. Rev. Lett. Vol. 20, pp. 1445 (1968).
  - [5] Yosida, K.. *Theory of Magnetism*. Berlin: Springer, 1998.
  - [6] Hubbard, J.. *Electron Correlations in Narrow Energy Bands*. Proc. R. Soc. Lond. A Vol. 276, pp. 238 (1963).
  - [7] Gutzwiller, M.C.. *Effect of Correlation on the Ferromagnetism of Transición Metals*. Phys. Rev. Lett. Vol. 10, pp. 159 (1963).
  - [8] Kanamori, J.. *Electron correlation and ferromagnetism of the transición metals*. Prog. Theor. Phys. Vol. 30, n.3, pp. 275, (1963).
  - [9] Beni. G., Pincus. P. e Hone. D.. *High-Temperature Thermodynamics of the Strongly Correlated Hubbard Model at Arbitrary Electron Density*. Phys. Rev. B Vol. 8, pp. 3389 (1973).
  - [10] Bernstein. U. e Pincus. P.. *Thermodynamics proprties of the dimerized half-filled-band Hubbard chain*. Phys. Rev. B Vol. 10, pp. 3626 (1974).
  - [11] Gutzwiller. M.C.. *Correlation of Electrons in Narrow s Band*. Phys. Rev. Vol. 137, pp. 1726 (1965).
  - [12] Macedo. A.M.S., Macedo. C.A., Coutinho Filho. M.D.. *Numerical Studies of Hubbard Clusters: Exact Diagonalization and Monte-Carlo Simulation*. Brazilian Journal of Physics. Vol 21 (2), pp. 121, (1991).
  - [13] Macedo, C. A. e Souza, A. M. C.. *Strongly correlated electrons in fcc lattices*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol 320, pp. e437, (2008).
  - [14] Shiba. H.. *Thermodynamic Properties of the One Dimensional Half-Filled-Band Hubbard Model*. II. Prog. Theo. Phys. Vol 48. No 6B. 2121 (1972).

- 
- [15] E. Cocchi, L. A. Miller, J. H. Drewes, M. Koschorreck, D. Pertot, F. Brennecke, e M. Köhl. *Equation of State of the Two-Dimensional Hubbard Model*. Phys. Rev. Lett. Vol 116, pp. 175301 (2016)
  - [16] Fisher, M.P.A., Weichman, P.B., Grinstein, G. e Fisher, D. S.. *Boson localization and the superfluid-insulator transición*. Phys. Rev. B, Vol. 40, pp. 546 (1989).
  - [17] Sachdev, S.. *Quantum Phase Transitions*. (Vol 2). Cambridge University Press (2011).
  - [18] Fazekas, P.. *Lecture Notes on Electron Correlation and Magnetism*. World Scientific, Singapore (1999).
  - [19] Rasetti, M.. *The Hubbard Model- Recent Results*. World Scientific, Singapore (1991).
  - [20] Yoshioka, T., Koka, A. e Kawakami, N.. *Quantum phase transición in the Hubbard model on triangular lattice*. Phys. Rev. Lett. Vol. 103, pp. 036401 (2009).
  - [21] Assaad, F.F. e Herbut. I.F.. *Pinning the order: The nature of quantum criticality in the Hubbard model on Honeycomb lattice*. Phys. Rev. X. Vol 3, pp. 031313 (2013).
  - [22] Normand, B. e Nussinov, Z.. *Hubbard model on the pyroclore lattice: a 3D quantum spin liquid*. Arxiv:1308.3186v2 (2013).
  - [23] Dolcini, F. e Montorsi, A.. *Quantum phases of one-dimantion Hubbard models With three- and four-body couplings*. Phys. Rev. B. Vol. 88, pp. 115115 (2013).
  - [24] Anfossi, A., Giorda, P. e Montorsi, A.. *Entanglement in extended Hubbard models and quantum phase transições*. Phys. Rev. B. Vol. 75, 165106 (2007).
  - [25] Lanczos, C.. *An interation method for solution of eigenvalue problem of linear differential and integral operators*. J. Res. Natl. Bur. Stand., 45, 255 (1950).
  - [26] Dagotto, E., Moreo, A., Galiano, E. e Alcaraz, F.. *Correlation of the antiferromagnetic Heisenberg model using a modified Lanczos method*. Phys. Rev. B, Vol. 34, No. 4 (1986).
  - [27] Stanley, H.E.. *Introduction to phase transições and critical phenomena*. Clarendon press Oxford (1971).
  - [28] Mathur, N. D., Grosche, F. M., Julian, S. R., Walker, I. R., Freye, D. M., Haselwimmer, R. K. W., e Lonzarich, G. G.. *Magnetically mediated superconductivity in heavy fermion compounds*. Nature, Vol 394, pp. 39 (1998).



- 
- [29] Broun, D. M.. *What lies beneath the dome?*. Nature Physics, Vol 4, pp.170 (2008).
  - [30] Onsager, L.. Crystal Statistics. I. A *Two-Dimensional Model with an Order-Disorder Transítion*. Phys. Rev., Vol 65, pp. 117 (1944).
  - [31] Baxter, R. J.. *Exactly Solved Models in Statistical Mechanics*. Academic Press, New York. (1982).
  - [32] Batouni, G. G. e Scalettar, R.T.. *Quantum Phase Transítions*. Oxford University Press - sem data.
  - [33] Siro, T. e Harju, A.. *Exact diagonalization of the Hubbard model on graphics processing units*. Comp. Phy. Comm. Vol. 183, pp. 1884 (2012).
  - [34] Souza, T.X.R.. *Propriedades magnéticas do modelo de Hubbard em estruturas tipo fcc. Dissertação de mestrado*, DFI UFS (2012).
  - [35] Souza, A.M.C., Macedo, C.A., e Moreira, M.L.. *Thermodynamics of the one-dimensional Hubbard model with next-nearest-neighbor hopping*. Physica B, Vol 354, pp. 293 (2004).
  - [36] Moreira, M.L.. *Propriedades do modelo de Hubbard com hopping entre segundos vizinhos*. Dissertação de mestrado UFS-NPGFI (2002).
  - [37] Anderson, E., Bai, Z., Bischof, C., Blackford, S., Demmel, J., Dongarra, J., Du Croz, J., Greenbaum, A., Hammarling, S., McKenney, A., e Sorensen, D.. *LAPACK User's Guide*. Third edition, Siam (1999).
  - [38] Dagotto, E.. *Correlated electrons in high-temperature superconductors*. Rev. Mod. Phy. Vol. 66, No. 3 (1994).
  - [39] Golub, G. H., e Van Loan, C. F.. *Matrix Computations*. Johns Hopkins University Press, Baltimore and London, 3<sup>a</sup> edição (1996).
  - [40] Weikert, H.G., Meyer, H.D., Cederbaum, L. S. e Tarantelli, F.. *Block lanczos and many-body theory: Application to the one-particle green's function*. The Journal of Chemical Physics Vol 104. pp. 18 (1996).
  - [41] Broin, C. e Nikolopoulos, L.. *A {GPGPU} based program to solve the {TDSE} in intense laser fields through the finite difference approach*, Computer Physics Communications Vol. 185, pp. 1791 (2014).
  - [42] Rodrigues, W., Pecchia, A., Lopez, M., der Maur, M. A. e Carlo, A. D.. *Accelerating atomistic calculations of quantum energy eigenstates on graphic cards*. Computer Physics Communications Vol. 185, pp. 2510 (2014).

- 
- [43] Mohankumar, N. e Auerbach, S. M.. *On time-step bounds in unitary quantum evolution using the lanczos method*. Computer Physics Communications Vol. 175, pp. 473 (2006).
- [44] Zhang, G.. *Modified explicitly restarted Lanczos algorithm*, Computer Physics Communications Vol 109, pp. 27 (1998).
- [45] Souza, T. X. R., e Macedo, C. A.. *Efficient ground-state evaluation of the Hubbard model using an approach of the Lanczos method*. IJBAS-IJENS. Vol. 2, pp. 5 (2016).
- [46] Korshak, Yu. V., Medvedeva, T. V., Ovchinnikov, A. A. e Spector, V. N.. *Organic polymer ferromagnet*. Nature Vol. 326, pp. 370 (1987).
- [47] Yoshizawa, K., Tanaka, K., Ymabe, T. e Yamauchi, J.. *Ferromagnetic interaction in poly(maniline): Electron spin resonance and magnetic susceptibility*. The Journal of Chemical Physics. Vol. 96, pp. 5516 (1992).
- [48] Silvestre, J. e Hoffmann, R.. *Tetrahedral e Square-Planar One-Dimensional Chains: The Interplay of Crystal Field and Bandwidth in MS2 Compounds*. Inorg. Chem. Vol. 24, pp. 4108 (1985).
- [49] Macedo, A.M.S., Santos, M.C., Coutinho-Filho, M.D. e Macedo, C.A.. *Magnetism and Phase Separation in Polymeric Hubbard Chains*. Phys. Rev. Lett. Vol. 74, pp. 1851 (1994).
- [50] Kryven, I. e Iedema, P.D.. *Predicting multidimensional distributive properties of hyperbranched polymer resulting from AB<sub>2</sub> polymerization with substitution, cyclization and shielding*. Polymer. Vol 54, pp. 3472 (2013).
- [51] Nascimento, A.C. e Souza, A.M.C.. *Magnetic phase diagram of the Hubbard model on the AB<sub>2</sub> chain*. Mod. Phys. Lett. B, Vol. 27, pp. 1350144 (2013).
- [52] Oliveira, M. H., Rapóso, E. P. e Coutinho-Filho, M. D.. *AB(2) Hubbard chains in the strong-coupling limit: Ferrimagnetism, Nagaoka and RVB states, phase separation, and Luttinger-liquid behavior*. Phys. Rev. B. Vol. 80, pp. 205119 (2009).
- [53] Tenorio, A.S.F., Montenegro-Filho, R. R. e Coutinho-Filho, M. D.. *Quantum rotors on the AB(2) chain with competing interactions*. Phys. Rev. B. Vol. 80, pp. 54409 (2009).
- [54] Vitoriano, C., Coutinho-Filho, M. D. e Rapóso, E.P.. *Ising and Heisenberg models on ferrimagnetic AB<sub>2</sub> chains*. J. Phys. A: Math. Gen. Vol. 35, pp. 9049 (2002).

- 
- [55] Montenegro, R. e Coutinho Filho, M. D.. *Doped AB 2 Hubbard chain: Spiral, Nagaoka and resonating-valence-bond states, phase separation, and Luttinger-liquid behavior*. Phys. Rev. B. Vol. 74, 125117 (2006)
  - [56] Daul, S. e Noack, R. M.. *Ferromagnetic transition and phase diagram of the one-dimensional Hubbard model with next-nearest-neighbor hopping*. Phy. Rev. B. Vol. 58, pp. 2635 (1998).
  - [57] Macêdo, A., Macdo, C. e Coutinho-Filho, M.. *Ferromagnetism in fcc Hubbard clusters*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 104-107, Part 1, pp. 679 (1992).
  - [58] Macêdo, C. e Souza, A.. *Strongly correlated electrons in fcc lattices*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 320, no. 14, pp. e437, (2008).
  - [59] Ribeiro, A. e Macedo, C.. *Metallic ferromagnetism in the 3d Hubbard model at finite temperature*. Journal of the Korean Physical Society, Vol. 62, no. 10, pp. 1445 (2013).
  - [60] Souza. T. X. R. e Macedo. C. A.. *Ferromagnetic Ground States in Face-Centered Cubic Hubbard Clusters*. Aceito para publicação com menores correções na revista Plos One (2016).
  - [61] Sengupta, P., Sandvik, A. W. P. e Campbell D.K.. *Bond-order-wave phase and quantum phase transitions in the one-dimensional extended Hubbard model*, Phys. Rev. B. Vol 65, pp. 155113 (2002).
  - [62] Hirsch JE. *Metallic ferromagnetism in a band model: Intra-atomic versus interatomic exchange*. Phys. Rev. B, Vol. 56, pp. 11022 (1997).

## Apêndice

Neste trabalho as transições dos estados quânticos dos sistemas serão investigadas sob a dinâmica eletrônica descrita por Hubbard [6]. A forte degenerescência da banda  $d$  torna difícil a obtenção de soluções para o modelo, sendo necessário um tratamento aproximado, que considera a banda em questão como uma banda  $s$  estreita.

A primeira consideração deve ser assumir que em um cristal algumas interações podem ser consideradas como um potencial com mesma periodicidade da rede. Então

$$V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r}), \quad (\text{A1})$$

onde  $\vec{R}$  é um vetor da rede de Bravais.

Assim o movimento de um elétron numa rede sob esse potencial pode ser descrito por uma função de onda de Bloch [62]

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{(i\vec{k} \cdot \vec{r})}, \quad (\text{A2})$$

onde  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  tem a periodicidade da rede,

$$u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (\text{A3})$$

Com isso, essa função de onda é do hamiltoniano que descreve a rede cristalina dado por

$$H_c = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V(\vec{r}), \quad (\text{A4})$$

o primeiro termo descreve a energia cinética e  $V(\vec{r})$ , é a energia potencial de interação média Hartree-Fock dos elétrons. As energias  $\varepsilon_{\vec{k}}$  são obtidas aplicando o hamiltoniano (A4) em na função de onda (A2), assim

$$H_c \psi_{\vec{k}} = \varepsilon_{\vec{k}} \psi_{\vec{k}}. \quad (\text{A5})$$

Introduzindo o operador fermiônico  $c_{\vec{k},\sigma}^\dagger$  ( $c_{\vec{k},\sigma}$ ) que cria (destrói) um elétron em um estado de Bloch  $(\vec{k}, \sigma)$ , sendo  $\sigma = \uparrow$  ou  $\downarrow$ , é possível descrever a dinâmica eletrônica pelo hamiltoniano

$$H = \sum_{\vec{k}, \sigma} \varepsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k}, \sigma}^{\dagger} c_{\vec{k}, \sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}', \sigma_1, \sigma_2} \left\langle \vec{k}_1 \vec{k}_2 \left| \frac{e^2}{r} \right| \vec{k}_1' \vec{k}_2' \right\rangle c_{\vec{k}_1, \sigma_1}^{\dagger} c_{\vec{k}_2, \sigma_2}^{\dagger} c_{\vec{k}_2, \sigma_2} c_{\vec{k}_1, \sigma_1} - \sum_{\vec{k}, \vec{k}', \sigma} \left\{ \left\langle \vec{k} \vec{k}' \left| \frac{e^2}{r} \right| \vec{k} \vec{k}' \right\rangle - \left\langle \vec{k} \vec{k}' \left| \frac{e^2}{r} \right| \vec{k} \vec{k} \right\rangle \right\} \gamma_{\vec{k}} c_{\vec{k}, \sigma}^{\dagger} c_{\vec{k}, \sigma}, \quad (\text{A6})$$

onde as somas sobre os  $\vec{k}$ 's são feitas sobre a primeira zona de Brillouin e  $\gamma_{\vec{k}}$  é o número de ocupação Hartree-Fock do estado  $\vec{k}$  e

$$\left\langle \vec{k}_1 \vec{k}_2 \left| \frac{e^2}{r} \right| \vec{k}_1' \vec{k}_2' \right\rangle = e^2 \int \frac{\psi_{\vec{k}_1}^*(\vec{r}) \psi_{\vec{k}_1'}(\vec{r}) \psi_{\vec{k}_2}^*(\vec{r}') \psi_{\vec{k}_2'}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' d\vec{r}. \quad (\text{A7})$$

O primeiro termo da equação descreve as energias cinética mais potencial Hartree-Fock. O segundo descreve as interações eletrônicas entre as partículas e o terceiro subtrai a energia de interação Hartree-Fock dos elétrons do orbital  $s$  em questão para não serem contados duas vezes.

Uma forma de simplificar o hamiltoniano consiste em efetuar a transformação de Wannier definida por

$$\phi(\vec{r} - \vec{R}_i) = N^{-\frac{1}{2}} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (\text{A8})$$

onde  $\vec{R}_i$  é o vetor de posição do átomo  $i$  e  $N$  é o número de átomos da rede.

Sendo a relação de ortogonalidade

$$N^{-1} \sum_i e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{R}_i} = \delta_{\vec{k}, \vec{k}'} \quad (\text{A9})$$

multiplicando (A8) por  $e^{i\vec{k}' \cdot \vec{R}_i}$  e somando em todos os  $i$ 's

$$\begin{aligned} \sum_i e^{i\vec{k}' \cdot \vec{R}_i} \phi(\vec{r} - \vec{R}_i) &= N^{-\frac{1}{2}} \left[ \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} \left( \sum_i e^{i\vec{k}' \cdot \vec{R}_i} \right) \right] \\ &= N^{-\frac{1}{2}} \sum_{\vec{k}} \underbrace{\sum_i e^{-i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{R}_i}}_{N \delta_{\vec{k}, \vec{k}'}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (\text{A10})$$

Portanto a função de onda  $\psi_{\vec{k}}$  que está definida no espaço dos momentos pode ser escrita como

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = N^{-\frac{1}{2}} \sum_i e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} \phi(\vec{r} - \vec{R}_i), \quad (\text{A11})$$

novamente a soma em  $i$  é feita sobre todas as posições atômicas  $\vec{R}_i$  e  $N$  é o número de átomos da rede.

Aplicar relação (A9) aos operadores  $c_{\vec{k},\sigma}^\dagger$  e  $c_{\vec{k},\sigma}$  tem como resultado os operadores de criação e destruição de elétrons no espaço real,

$$c_{\vec{k},\sigma}^\dagger = N^{-\frac{1}{2}} \sum_i e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} c_{i,\sigma}^\dagger \quad \text{e} \quad c_{\vec{k},\sigma} = N^{-\frac{1}{2}} \sum_i e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} c_{i,\sigma}, \quad (\text{A12})$$

assim o operador  $c_{i,\sigma}^\dagger$  ( $c_{i,\sigma}$ ) cria (destrói) um elétron com spin  $\sigma$  no estado orbital  $\phi(\vec{r} - \vec{R}_i)$ .

É necessário redefinir (A7) a partir da relação (A9), assim

$$\begin{aligned} \langle \vec{k}_1 \vec{k}_2 | \frac{1}{r} | \vec{k}_1' \vec{k}_2' \rangle &= e^2 \int \frac{\psi_{k_1}^*(\vec{r}) \psi_{k_1'}(\vec{r}) \psi_{k_2}^*(\vec{r}') \psi_{k_2'}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \\ &= N^{-2} \sum_{i,j,l,m} \left[ (e^{-i\vec{k}_1 \cdot \vec{R}_i} e^{i\vec{k}_1' \cdot \vec{R}_j} e^{-i\vec{k}_2 \cdot \vec{R}_l} e^{i\vec{k}_2' \cdot \vec{R}_m}) \right. \\ &\quad \left. \times e^2 \int \frac{\phi^*(\vec{r} - \vec{R}_i) \phi(\vec{r} - \vec{R}_j) \phi^*(\vec{r}' - \vec{R}_l) \phi(\vec{r}' - \vec{R}_m)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \right] \end{aligned}, \quad (\text{A13})$$

e definindo

$$\langle il | \frac{1}{r} | jm \rangle = e^2 \int \frac{\phi^*(\vec{r} - \vec{R}_i) \phi(\vec{r} - \vec{R}_j) \phi^*(\vec{r}' - \vec{R}_l) \phi(\vec{r}' - \vec{R}_m)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}', \quad (\text{A14})$$

a equação (A7) pode ser escrita como

$$\langle \vec{k}_1 \vec{k}_2 | \frac{1}{r} | \vec{k}_1' \vec{k}_2' \rangle = N^{-2} \sum_{i,j,l,m} (e^{-i\vec{k}_1 \cdot \vec{R}_i} e^{i\vec{k}_1' \cdot \vec{R}_j} e^{-i\vec{k}_2 \cdot \vec{R}_l} e^{i\vec{k}_2' \cdot \vec{R}_m}) \langle il | \frac{1}{r} | jm \rangle, \quad (\text{A15})$$

Usando a definição (A12) o hamiltoniano (A6) é possível transformar os operadores que estão no espaço dos momentos para o espaço real, assim o primeiro termo pode ser escrito como

$$\sum_{\vec{k},\sigma} \mathcal{E}_{\vec{k}} c_{\vec{k},\sigma}^\dagger c_{\vec{k},\sigma} = \sum_{i,j} \sum_{\sigma} \left( N^{-1} \sum_{\vec{k}} \mathcal{E}_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \right) c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} = \sum_{i,j} \sum_{\sigma} t_{ij} c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} \quad (\text{A16})$$

onde é possível definir

$$t_{ij} = N^{-1} \sum_{\vec{k}} \mathcal{E}_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)}. \quad (\text{A17})$$

O segundo termo se torna

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}'_1, \vec{k}'_2} \sum_{\sigma_1, \sigma_2} \left\langle \vec{k}_1 \vec{k}_2 \left| \frac{e^2}{r} \right| \vec{k}'_1 \vec{k}'_2 \right\rangle c_{\vec{k}_1, \sigma_1}^\dagger c_{\vec{k}_2, \sigma_2}^\dagger c_{\vec{k}'_2, \sigma_2} c_{\vec{k}'_1, \sigma_1} = \\
& \frac{N^{-2}}{2} \sum_{i, j, l, m} \left[ \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}'_1, \vec{k}'_2} \sum_{\sigma_1, \sigma_2} \left\langle \vec{k}_1 \vec{k}_2 \left| \frac{1}{r} \right| \vec{k}'_1 \vec{k}'_2 \right\rangle (e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{R}_i} e^{-i\vec{k}'_1 \cdot \vec{R}_j} e^{i\vec{k}_2 \cdot \vec{R}_l} e^{-i\vec{k}'_2 \cdot \vec{R}_m}) \right] c_{i, \sigma_1}^\dagger c_{l, \sigma_2}^\dagger c_{m, \sigma_2} c_{j, \sigma_1} = \\
& \frac{1}{2} \sum_{\substack{i, j, l, m \\ i', j', l', m'}} \sum_{\sigma_1, \sigma_2} \left\{ \left\langle il \left| \frac{1}{r} \right| jm \right\rangle c_{i, \sigma_1}^\dagger c_{l, \sigma_2}^\dagger c_{m, \sigma_2} c_{j, \sigma_1} \right. \\
& \quad \left. \times \left[ N^{-4} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}'_1, \vec{k}'_2} (e^{i\vec{k}_1 \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}'_l)} e^{-i\vec{k}'_1 \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}'_m)} e^{i\vec{k}_2 \cdot (\vec{R}_l - \vec{R}'_l)} e^{-i\vec{k}'_2 \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}'_m)}) \right] \right\}
\end{aligned} \tag{A18}$$

e usando a relação de ortonormalidade da transformada inversa de Fourier

$$N^{-1} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)} = \delta_{i, j} \tag{A19}$$

é possível obter o segundo termo do hamiltoniano com o operadores no espaço real

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}'_1, \vec{k}'_2} \sum_{\sigma_1, \sigma_2} \left\langle \vec{k}_1 \vec{k}_2 \left| \frac{e^2}{r} \right| \vec{k}'_1 \vec{k}'_2 \right\rangle c_{\vec{k}_1, \sigma_1}^\dagger c_{\vec{k}_2, \sigma_2}^\dagger c_{\vec{k}'_2, \sigma_2} c_{\vec{k}'_1, \sigma_1} = \\
& \frac{1}{2} \sum_{i, j, l, m} \sum_{\sigma, \sigma'} \left\langle il \left| \frac{1}{r} \right| jm \right\rangle c_{i, \sigma}^\dagger c_{l, \sigma'}^\dagger c_{m, \sigma'} c_{j, \sigma}
\end{aligned} \tag{A20}$$

Para o terceiro termo são válidas as mesmas regras, assim

$$\begin{aligned}
& - \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \sum_{\sigma} \left\{ \left\langle \vec{k} \vec{k}' \left| \frac{e^2}{r} \right| \vec{k} \vec{k}' \right\rangle - \left\langle \vec{k} \vec{k}' \left| \frac{e^2}{r} \right| \vec{k} \vec{k} \right\rangle \right\} \gamma_{\vec{k}} c_{\vec{k}, \sigma}^\dagger c_{\vec{k}, \sigma} = \\
& - \sum_{i, j, l, m} \sum_{\sigma} \left\{ \left\langle il \left| \frac{1}{r} \right| jm \right\rangle - \left\langle il \left| \frac{1}{r} \right| mj \right\rangle \right\} \left\{ N^{-1} \sum_{\vec{k}} \gamma_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_m)} \right\} c_{i, \sigma}^\dagger c_{i, \sigma}
\end{aligned} \tag{A21}$$

onde é possível definir

$$\gamma_{ij} = N^{-1} \sum_{\vec{k}} \gamma_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_m)}. \tag{A22}$$

Neste ponto é possível simplificar (A22) tendo em conta o caráter localizado das funções  $\phi(\vec{r} - \vec{R}_i)$ , o termo dominante em  $\langle ij | \frac{1}{r} | lm \rangle$  é a integral  $U = \langle ii | \frac{1}{r} | ii \rangle$  [62],

sendo  $\sigma' = -\sigma$ , assim

$$\langle ij | \frac{1}{r} | lm \rangle = U \delta_{ij} \delta_{lm} \delta_{mi}. \tag{A23}$$

Por fim, seguindo a equação (A22), o hamiltoniano se escreve

$$H = \sum_{i, j} \sum_{\sigma} t_{ij} c_{i, \sigma}^\dagger c_{j, \sigma} + \frac{1}{2} U \sum_i \sum_{\sigma} n_{i, \sigma} n_{i, -\sigma} - U \sum_i \sum_{\sigma} \gamma_{ii} n_{i, \sigma}, \tag{A24}$$

---

em que, definindo o operador número  $n_{i,\sigma} = c_{i,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma}$ , obtemos  $\gamma_{ii} = N^{-1} \sum \gamma_{\vec{k}} = n/2$ , pela ocupação independente do spin no cálculo da banda Hartree-Fock. Assim o terceiro termo é constante e pode ser desprezado deslocando a energia, com isso obtém-se

$$H = \sum_{i,j} \sum_{\sigma} t_{ij} c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + \frac{1}{2} U \sum_i \sum_{\sigma} n_{i,\sigma} n_{i,-\sigma}. \quad (\text{A25})$$